

Métaux -

I. Le cristal métallique parfait

Anne Mertens

Plan

- Etat de la matière : phases gazeuse, liquide ou solide.
 - Energie libre, diagramme d'état
- Cohésion de la matière : les liaisons chimiques
 - Aspects particuliers de la liaison métallique.
- Subdivision du tableau de Mendeleiev.
- Réseaux cristallins.
 - Compacité d'un réseau cristallin, Notion de facteur de vide

Les états de la matière

- Etats physiques des matériaux : solide, liquide, ou gazeux
- Ordre < > Désordre

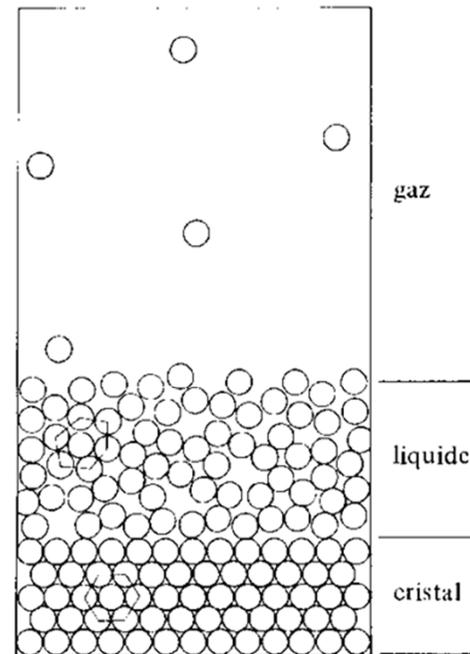
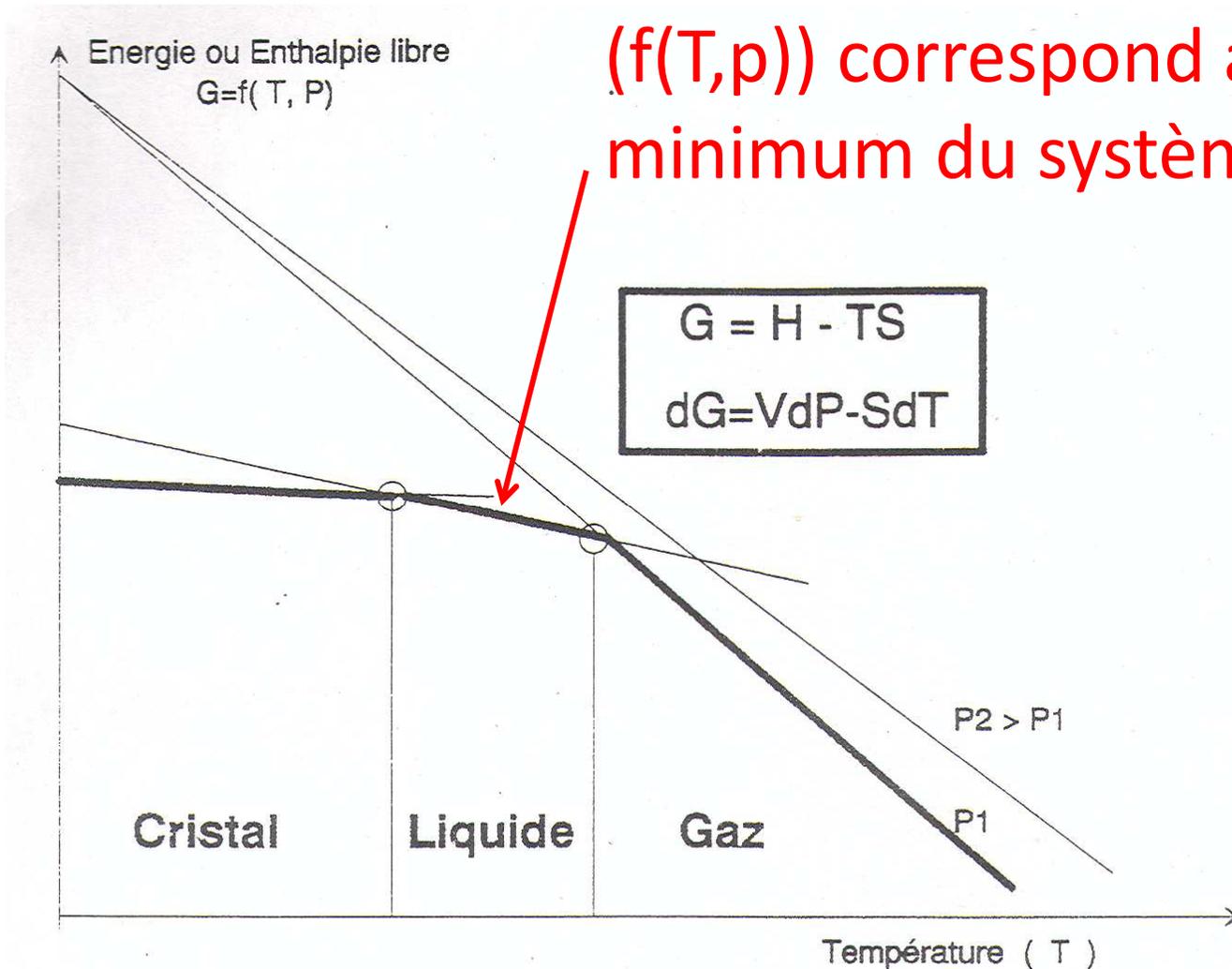


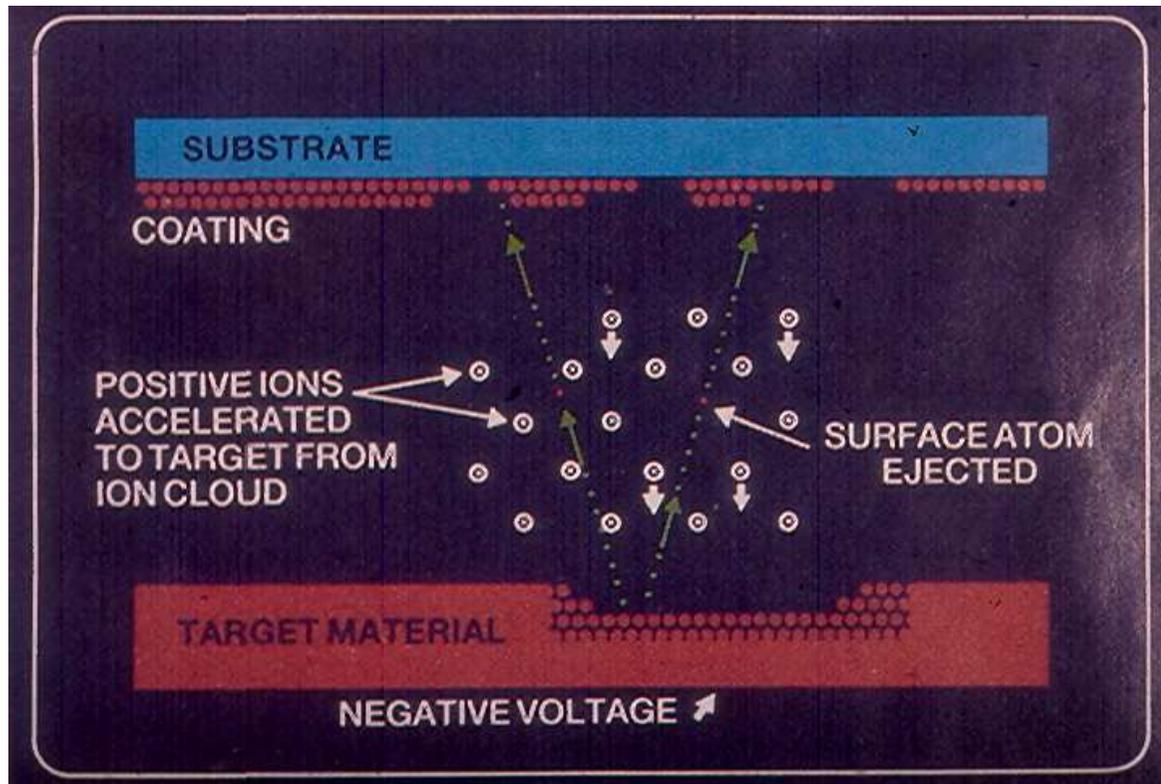
FIG. 3.2 Transition entre l'état compact et ordonné à grande distance des atomes d'un solide cristallin et l'état désordonné du gaz en passant par l'ordre à courte distance du liquide.

Energie libre

Thermodynamique: Etat stable ($f(T,p)$) correspond à l'énergie minimum du système

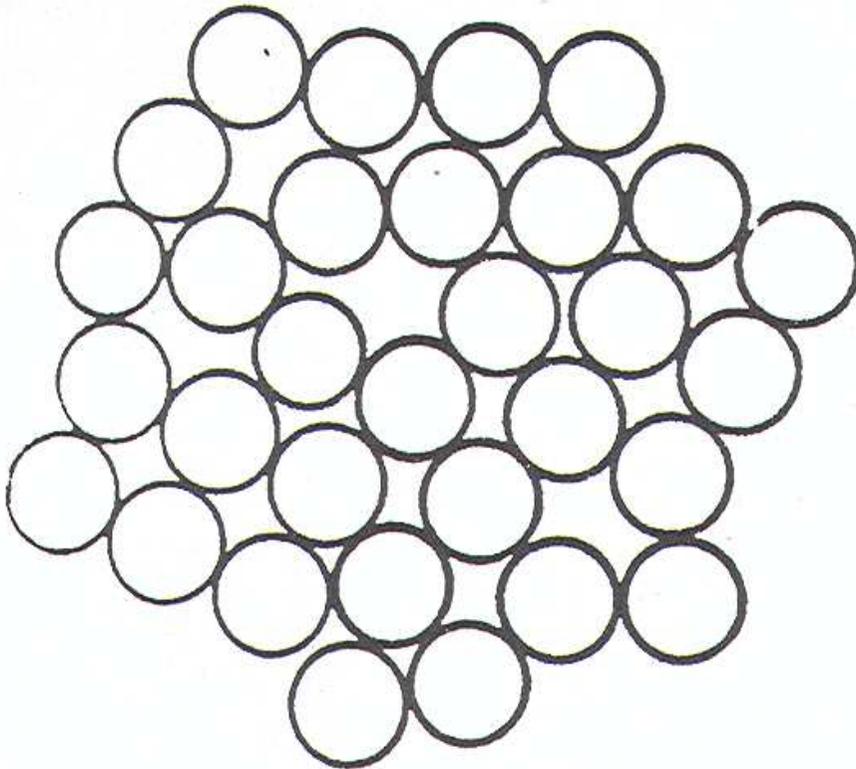


Phase gazeuse



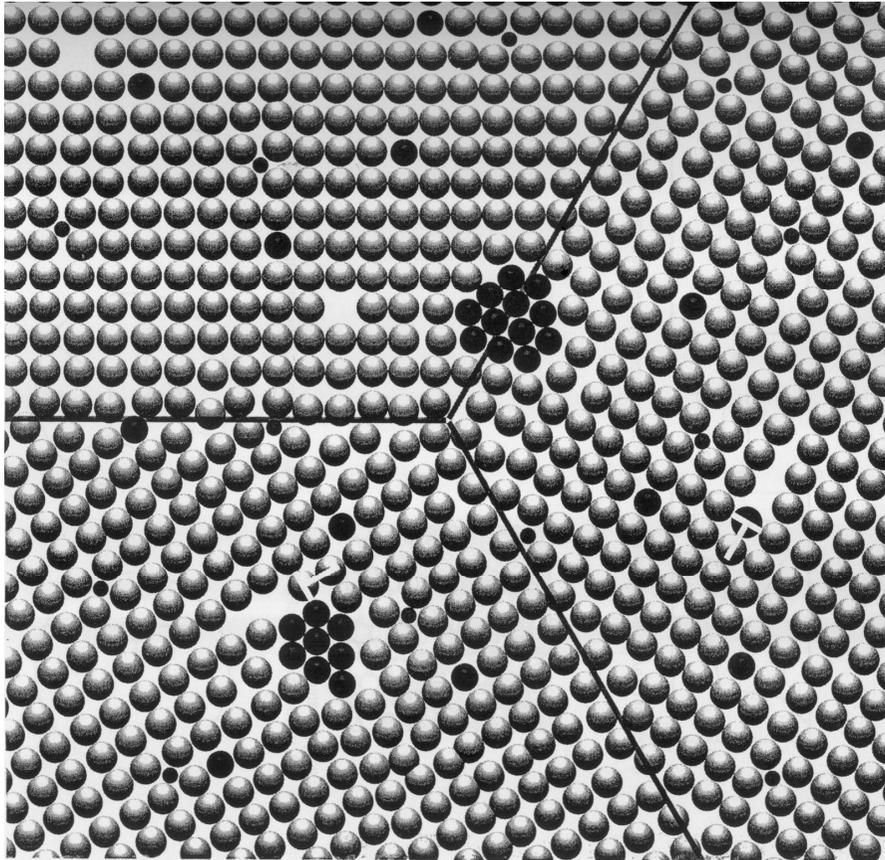
- Faible densité
→ compressible
- Libre parcours élevé
→ dilatable
- Pas d'interaction
→ Pas de cohésion
- Métal: gaz souvent mono-atomique

Phase liquide



- Forte densité
→ incompressible
- Libre parcours faible
→ peu dilatable
- Beaucoup d'interaction
→ atomes "pré-groupés"
→ une cohésion existe (mouillabilité, tension superficielle)
- Beaucoup de défauts
→ très cisailable

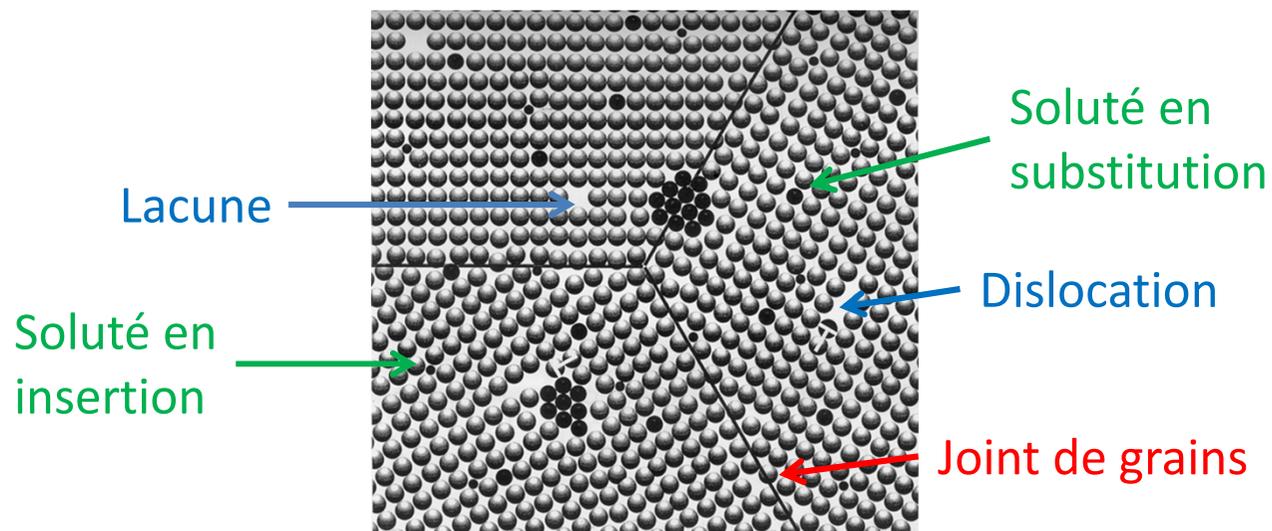
Phase solide



- Forte densité
→ incompressible
- Libre parcours très faible
→ très peu dilatable
- Beaucoup d'interaction
→ forte cohésion
- Peu de défauts
→ bonne résistance

Qu'est-ce qu'un cristal ? (suite)

- Arrangement régulier et périodique des atomes liés entre eux par des forces de cohésion formant ainsi un réseau cristallin
- Cristal parfait: [Chapitres 1 et 2](#)
- Cristal réel (défauts): [Chapitre 3](#)



Matériaux cristallins

- Monocrystal
- Polycrystal : c'est le cas des métaux usuels!

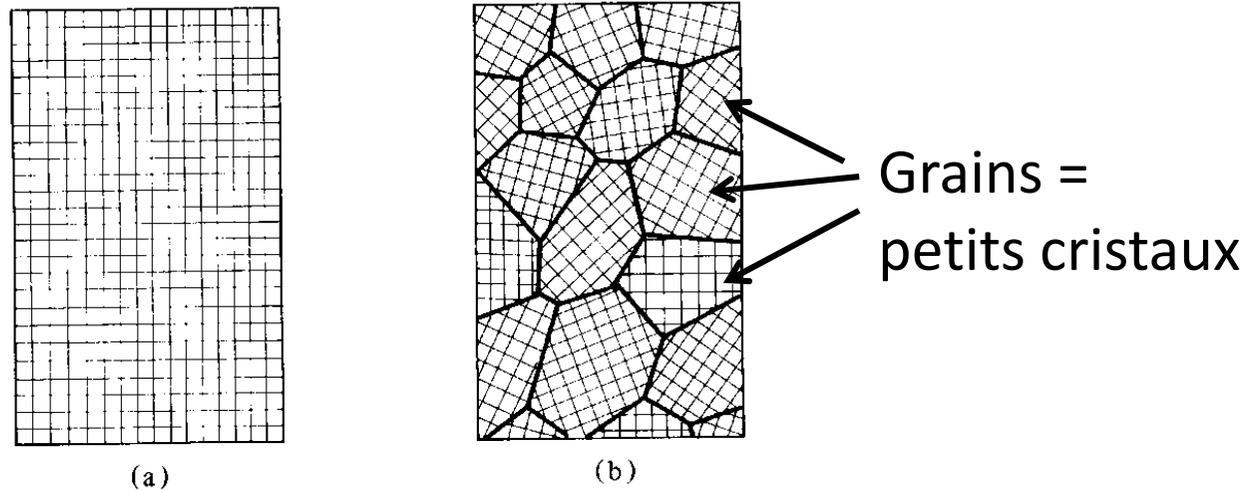
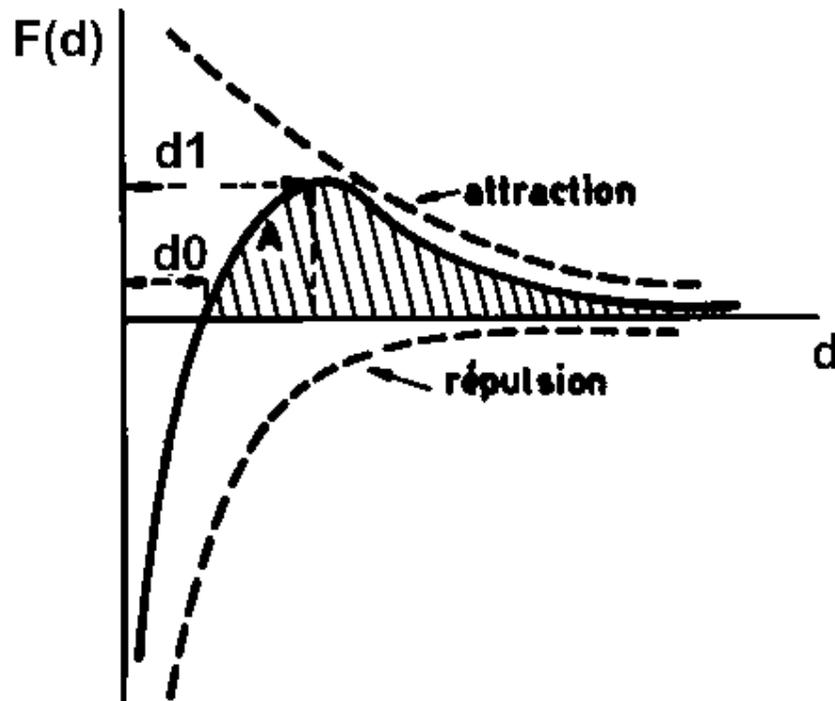


FIG. 3.3 Vue schématique de l'assemblage des cristaux. La structure cristalline est représentée par un réseau quadrillé: (a) cristal unique (monocristal); (b) structure polycristalline (assemblage de grains cristallins).

Etat physique des matériaux

- Solide, liquide ou gazeux
- $f(T,P)$
- Balance entre l'énergie thermique (séparer les atomes) et l'énergie de **cohésion** (rapprocher les atomes)
⇒ Modèle à 2 atomes

Force de cohésion

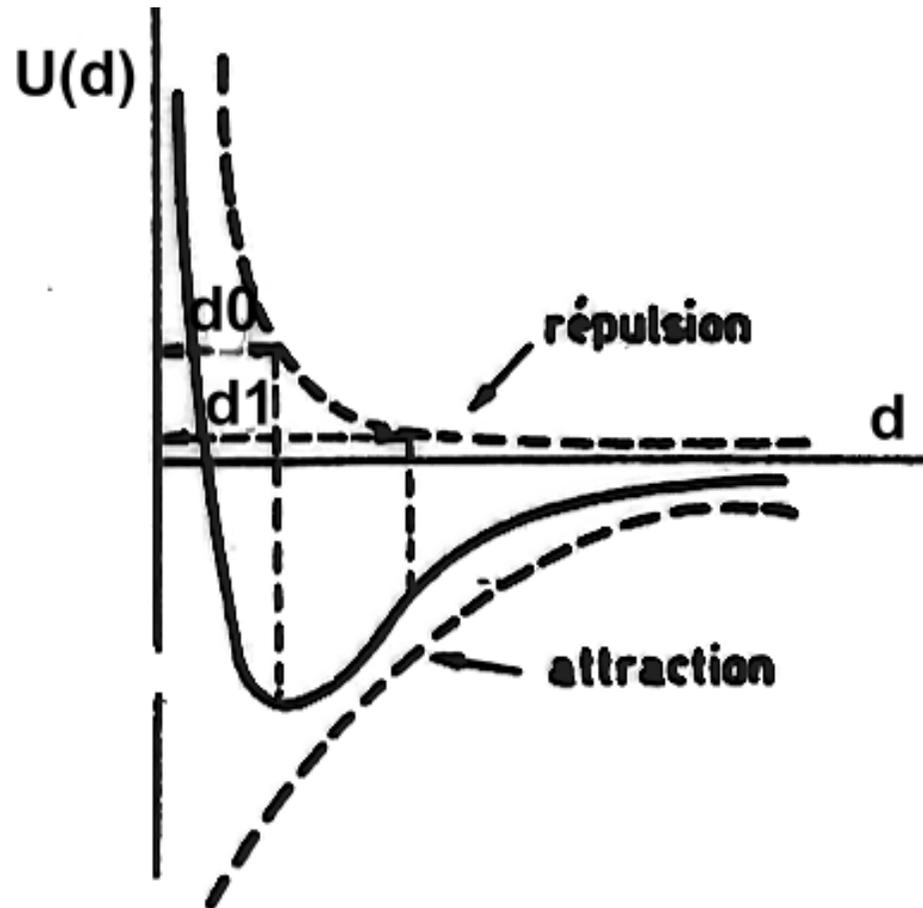


Modèle à 2 atomes

- force de répulsion $-a/d^n$
- force d'attraction $+b/d^m$
- $n \gg m$

1. Existence d'une position d'équilibre d_0 (qui correspond aux diamètres atomiques)
2. L'équilibre est dynamique
3. Il existe une force de décohésion, un allongement de décohésion $(d_1 - d_0)/d_0$ et un travail de décohésion

Energie de cohésion



- Modèle à 2 atomes
 - énergie de répulsion $+a'/d^{n-1}$
 - énergie d'attraction $-b'/d^{m-1}$
 - $n \gg m$
- 1. La position d_0 minimise l'énergie du système
- 2. L'équilibre est dynamique
- 3. On lit facilement l'allongement de décohérence $(d_1 - d_0)/d_0$ et le travail ou énergie de décohérence

Forces d'attraction

- Liaison ionique : ions de charges opposées
- Liaison covalente : mise en commun d'électrons de valence
- Liaison métallique : interaction entre ions + et nuage électronique
- Liaison moléculaire : interaction entre dipôles
- + autres forces (ex : Pont H, vdW)

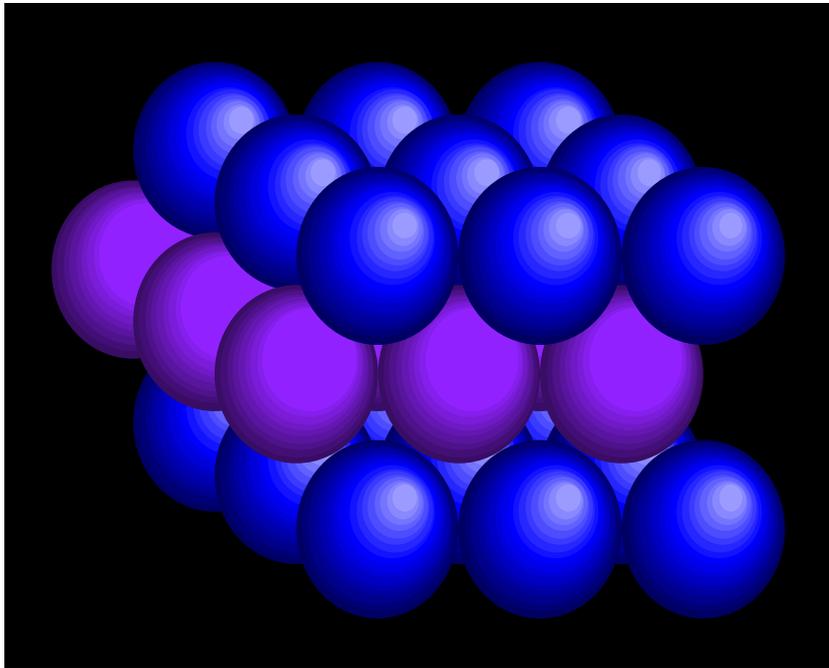
Forces de répulsion

- Répulsion électrostatique entre charges de même signe
- Faible compressibilité des couches électroniques complètes (// encombrement géométrique)

Arrangement des atomes dans un cristal

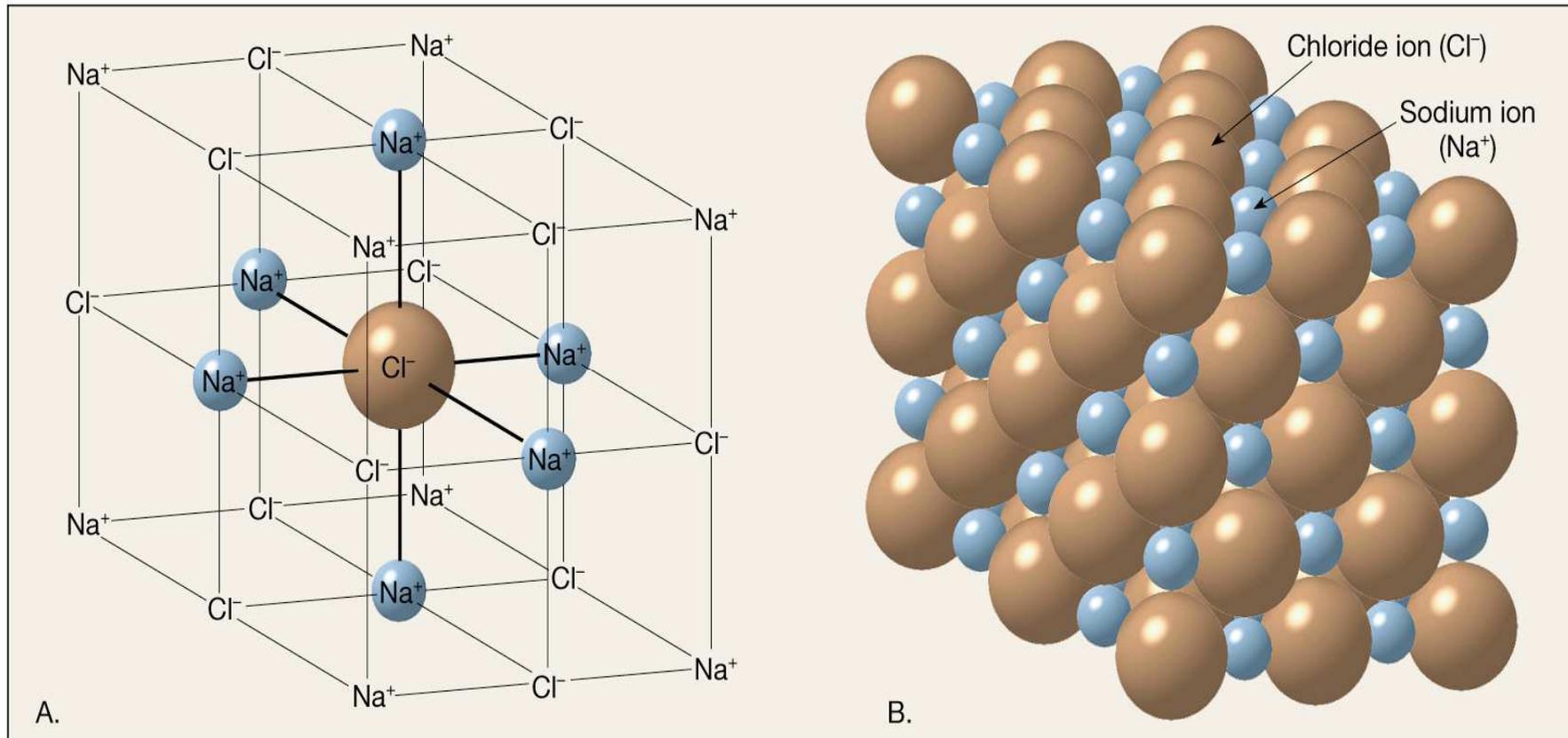
- Solides cristallins :
 - Réseaux atomiques
 - Réseaux ioniques (ex : NaCl)
 - Réseaux moléculaires (ex : H₂O)
- Solides amorphes (ex : PVC, verre)

Réseaux atomiques



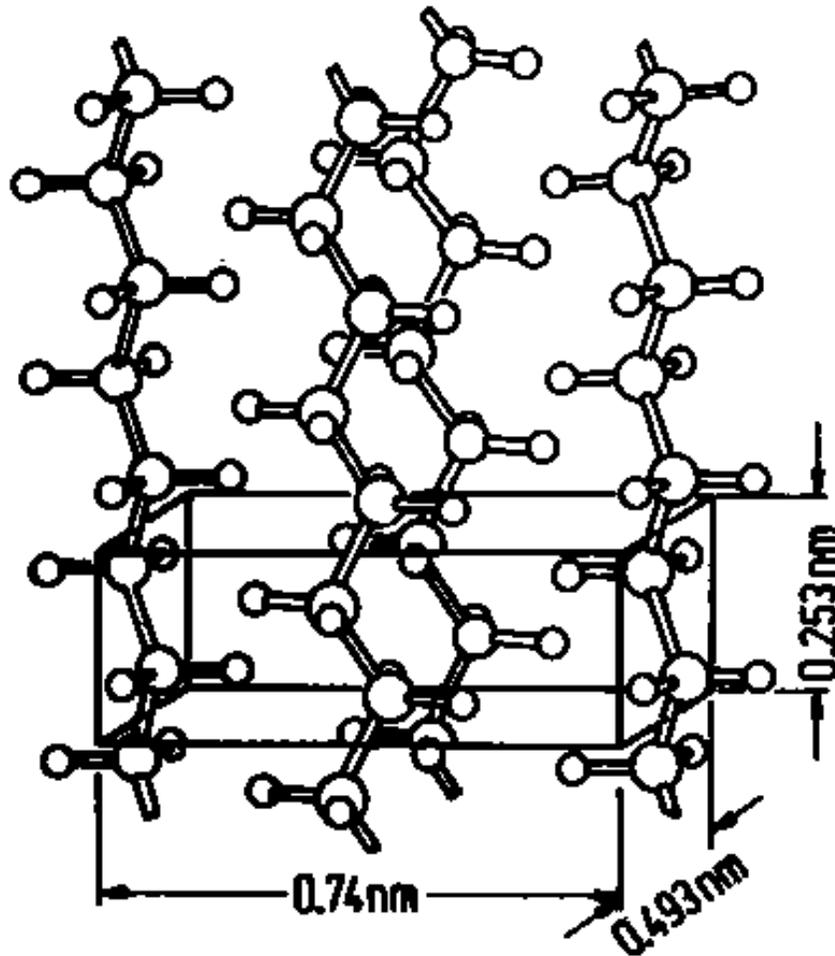
- Dans les solides métalliques ou covalents, les atomes se positionnent à la distance d'équilibre d_0
- Les atomes se touchent et forment des réseaux à symétrie +/- élevée = cristaux.

Réseaux ioniques



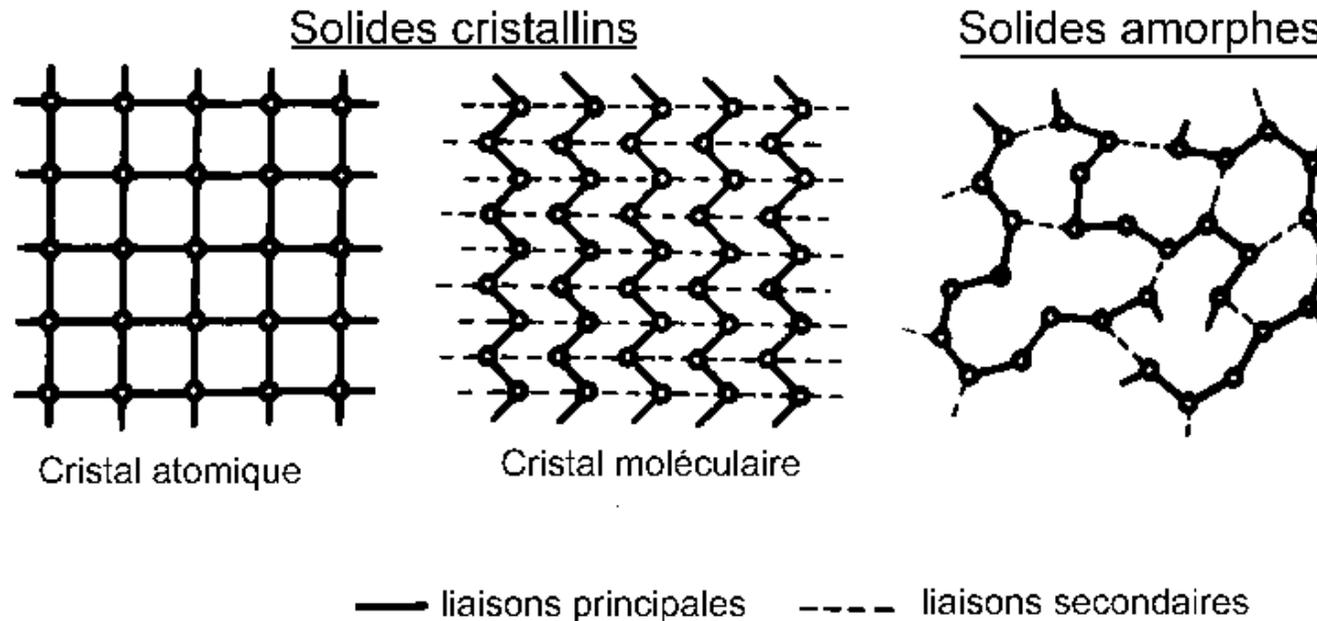
- Dans les solides ioniques, il est aussi possible que les ions se positionnent aux distances d'équilibre et forment des réseaux ioniques.

Réseaux moléculaires



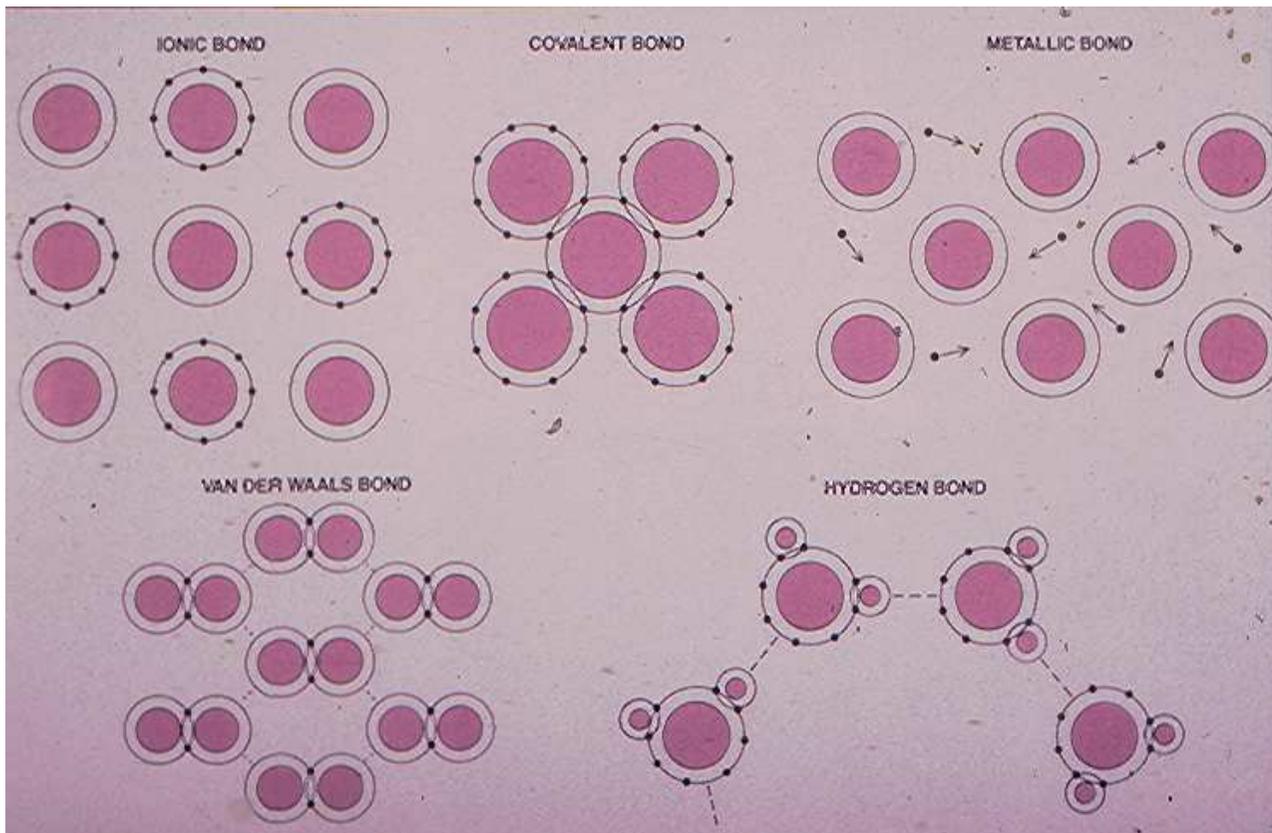
- Dans les solides moléculaires, il est possible que les molécules se positionnent aux distances d'équilibre les unes par rapport aux autres. Ce sont des cristaux moléculaires.

Solides cristallins, solides amorphes



- Les solides ne sont pas obligatoirement cristallins. Ils peuvent être désordonnés comme les liquides. Ce sont les solides amorphes ou vitreux.
- Ceci est fréquent pour les solides moléculaires ou ioniques, mais rarissime pour les métaux.

Différents types de liaisons

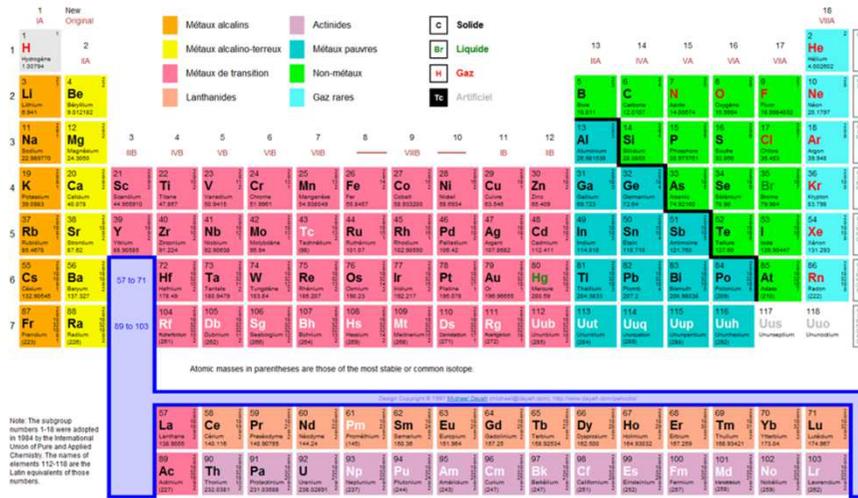


Les liaisons fortes

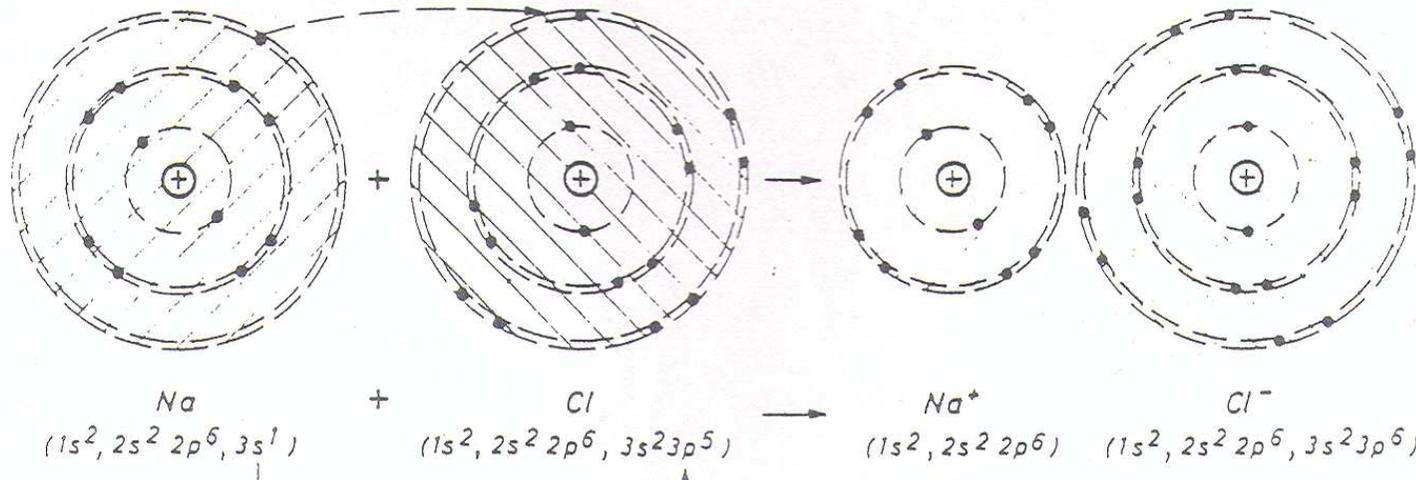
- Ioniques
- Covalentes
- Métalliques

Les liaisons faibles

- Moléculaires

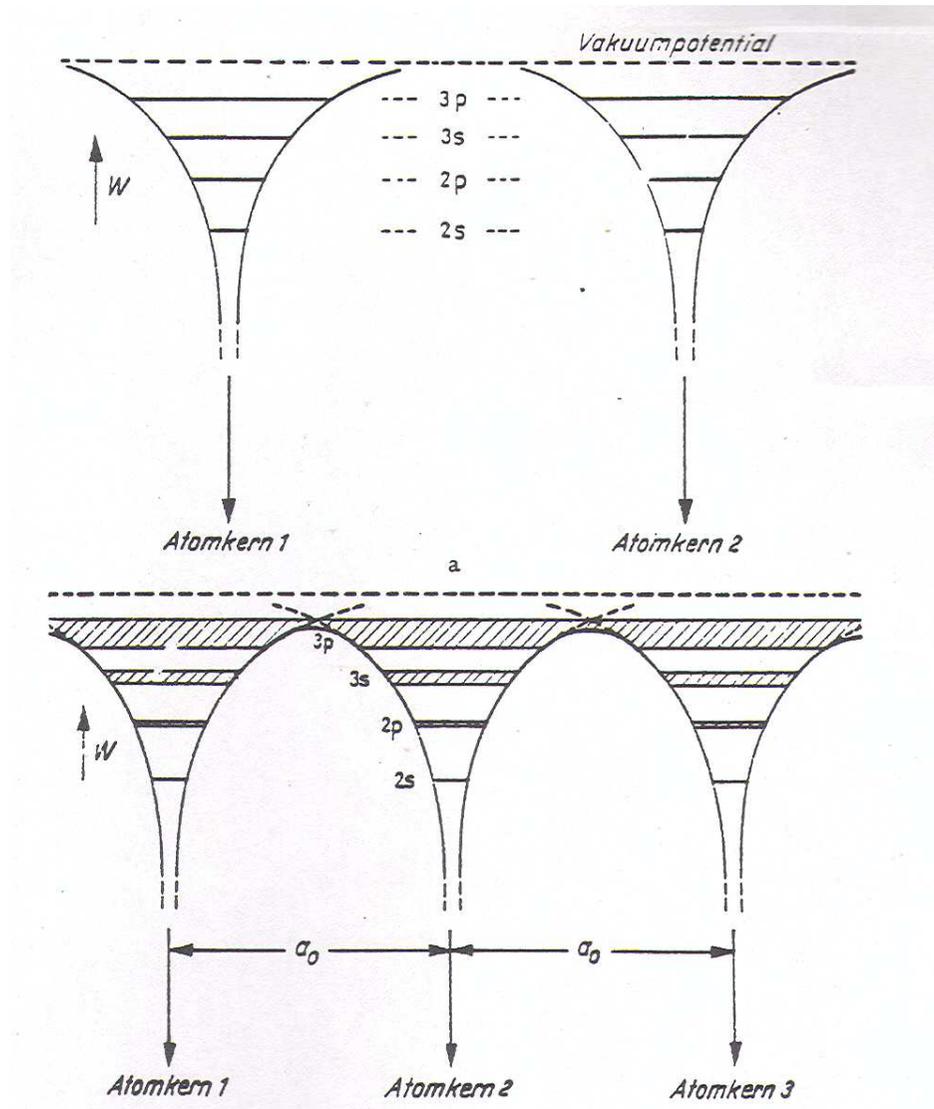


Liaisons ioniques



- Force d'attraction coulombienne $\epsilon q_1 q_2 / d^2$
- Pas de directionnalité : ensembles compacts
- Ions différents (anions grands, cations petits)

Liaisons métalliques



Atomes isolés

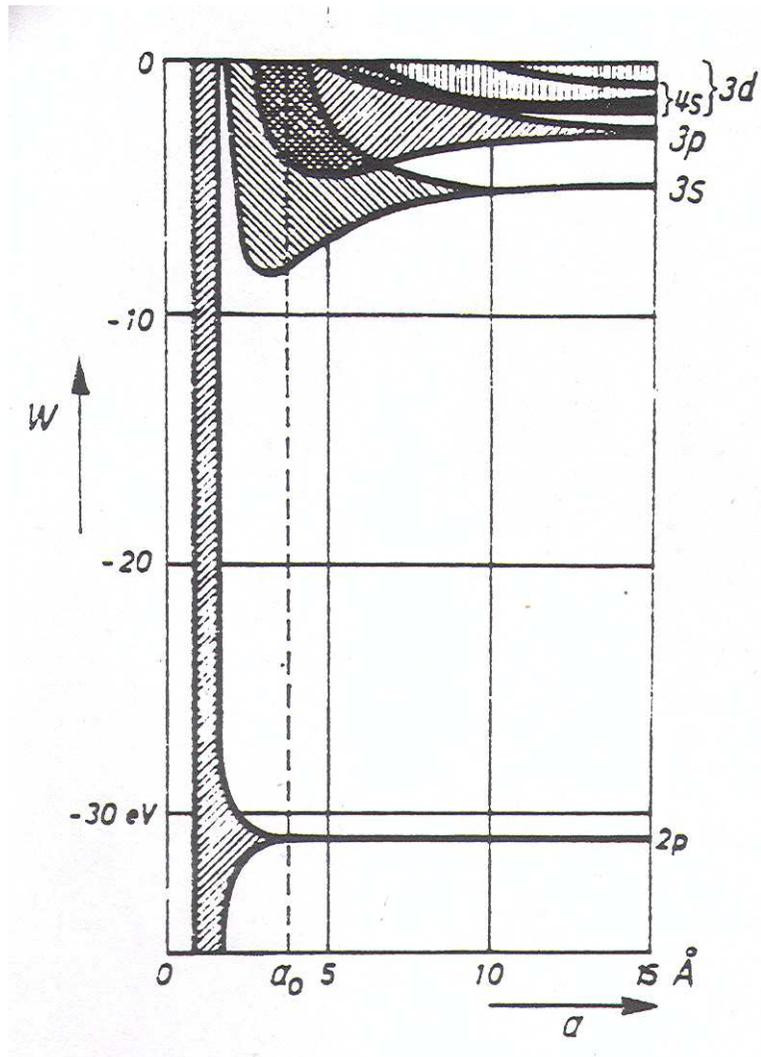
Les niveaux énergétiques des différents électrons sont discrets

Atomes dans un réseau

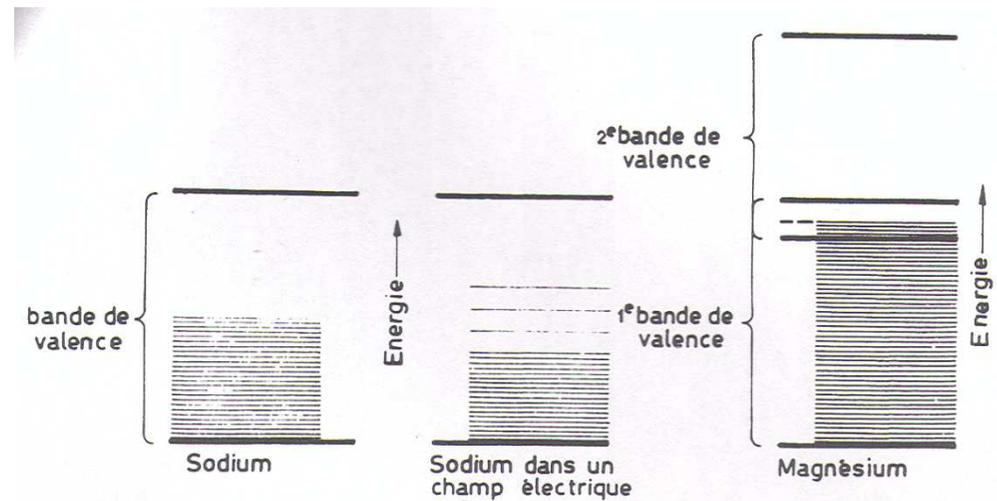
Le principe d'exclusion de Pauli conduit

- Ouverture des bandes
- Existence possible de bandes de conduction

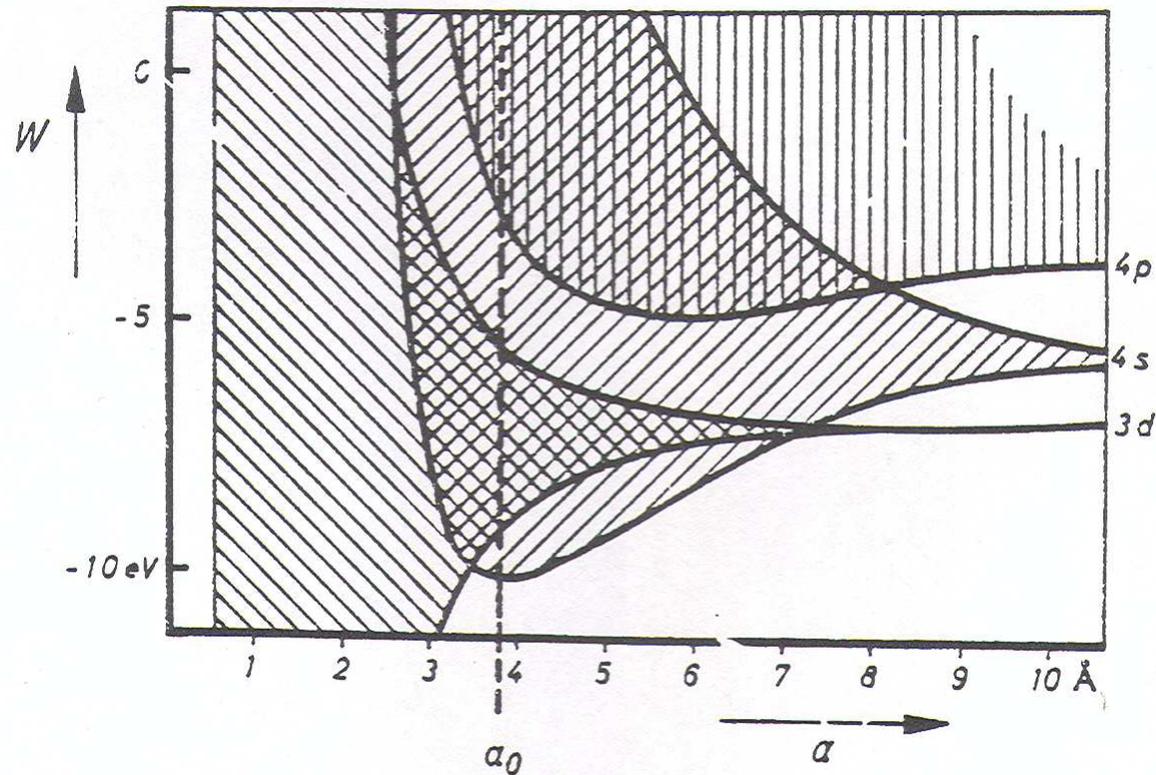
Liaisons métalliques



- Cas du sodium et du magnésium
(1 ou 2 électrons sur 3s)
- Interférence des couches 3s et 3p

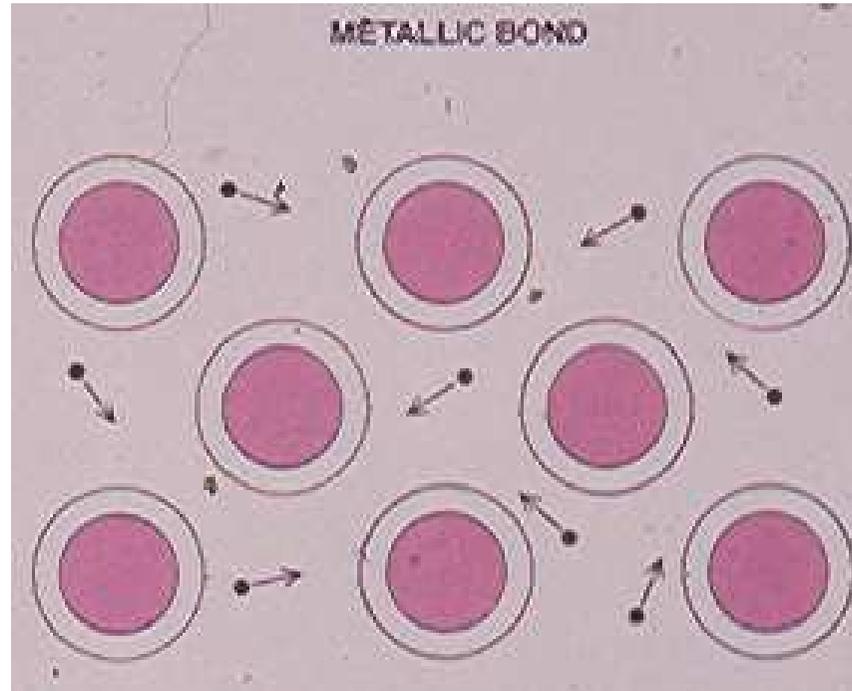


Liaisons métalliques



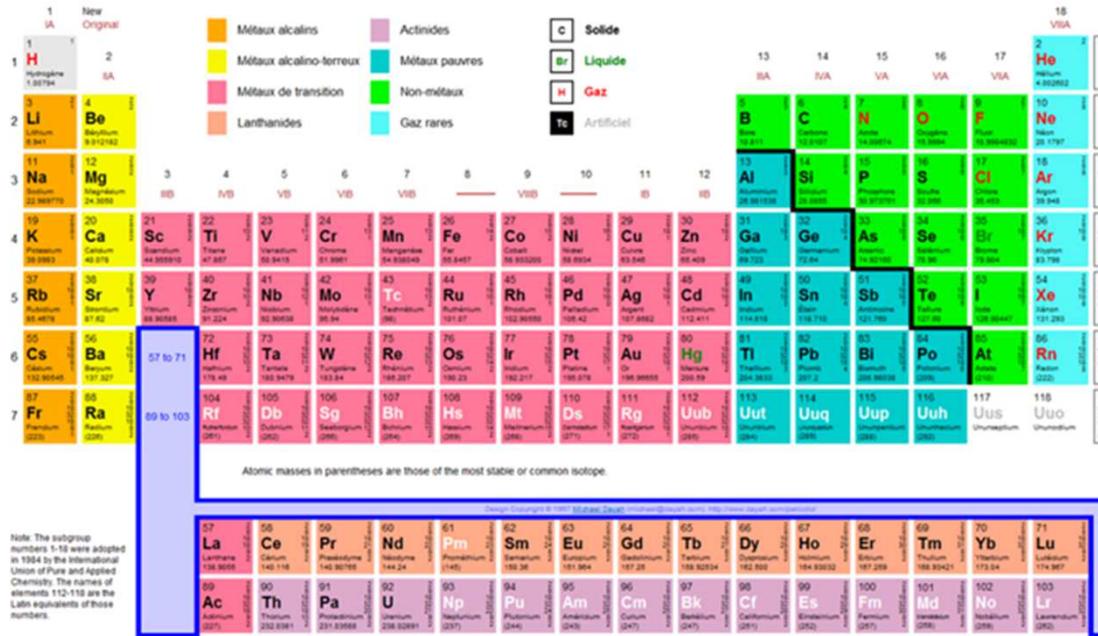
- Cas du cuivre (élément de transition)
- Interférences des couches 3d et 4s

Liaisons métalliques



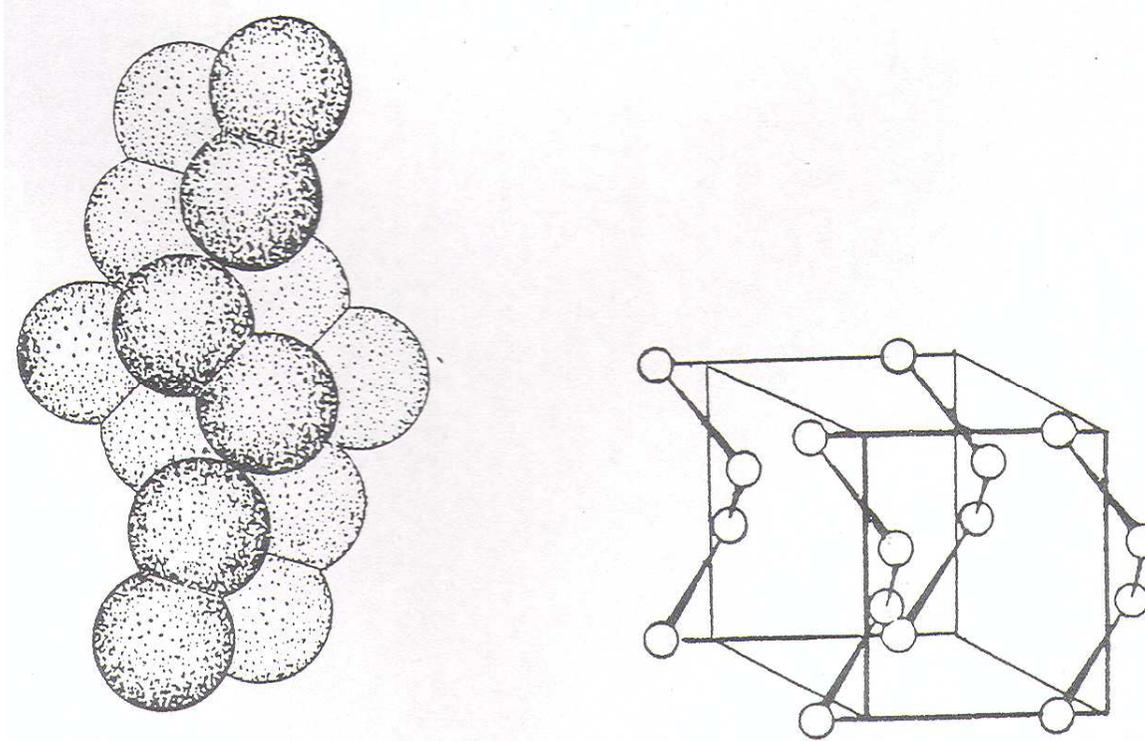
- Force d'attraction coulombienne $\epsilon q_1 q_2 / d^2$
- Pas de directionnalité : ensembles compacts
- Ions identiques

Liaisons covalentes



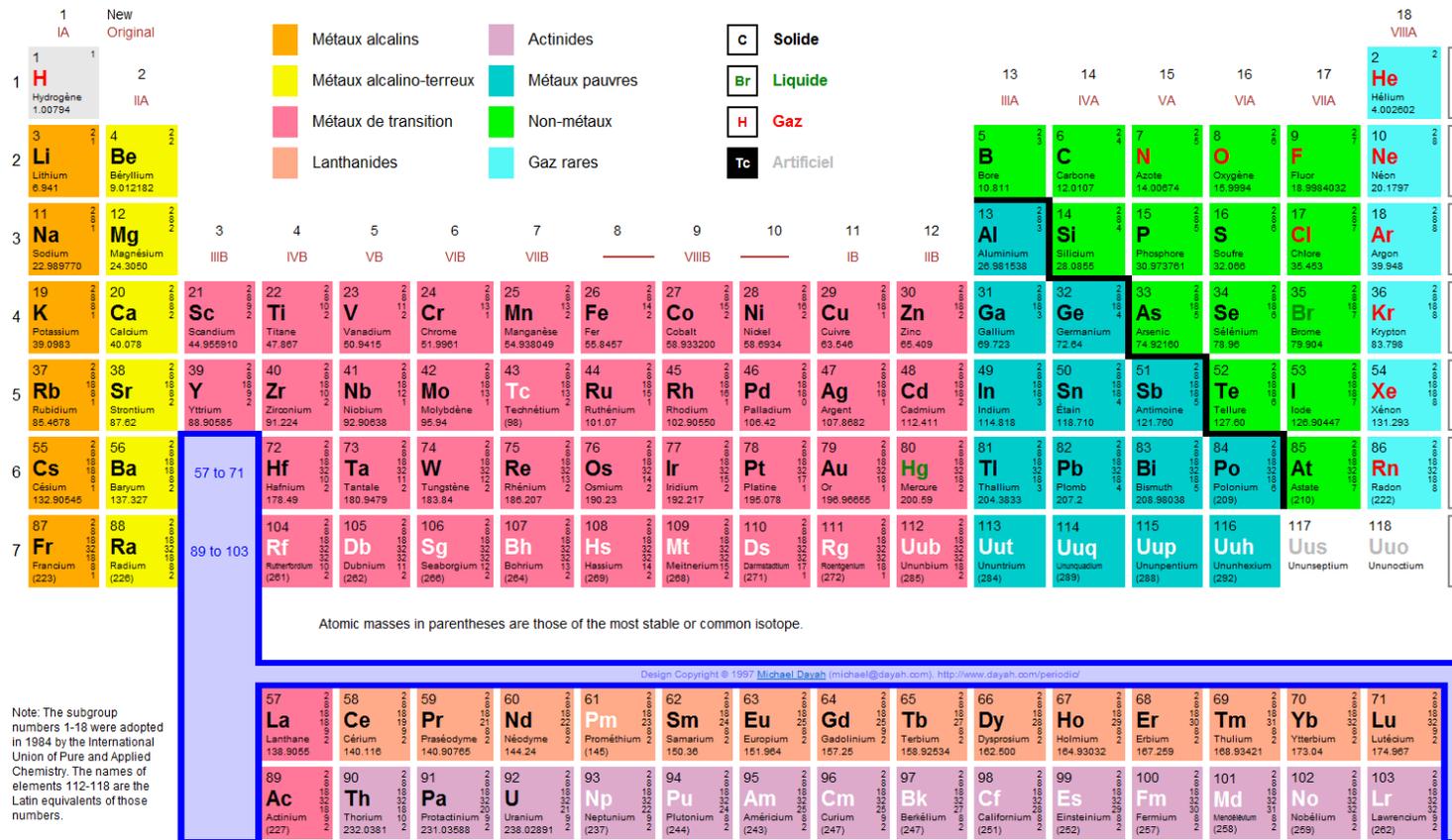
- Cas du chlore
 - 7 e- sur la couche électronique externe
 - Il manque 1 e- pour atteindre la configuration de l'Ar
- Liaison entre 2 atomes de Cl:
 - Chaque atome donne 1 e- à mettre en commun

Liaisons covalentes



- Force d'attraction élevée
- Directionnalité : réseaux plus complexes et moins compacts

Subdivision du tableau de Mendelief

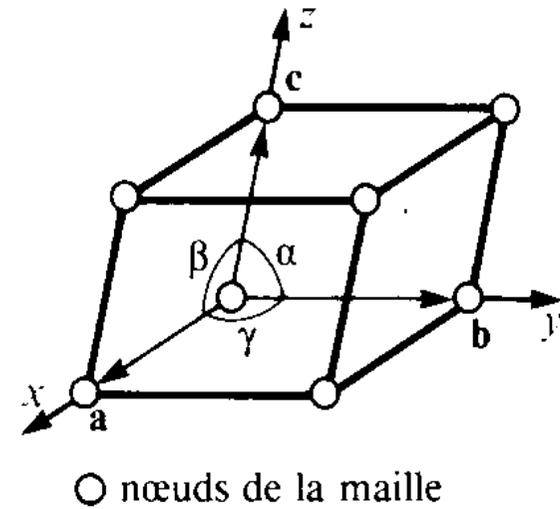
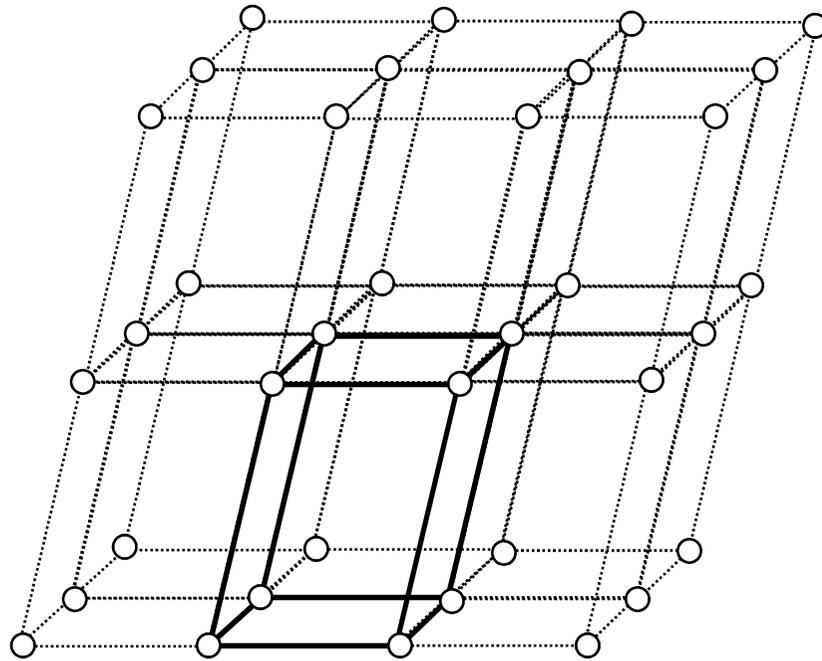


La séparation entre métaux et non métaux n'est pas nette.

Plan

- Etat de la matière : phases gazeuse, liquide ou solide.
 - Energie libre, diagramme d'état
- Cohésion de la matière : les liaisons chimiques
 - Aspects particuliers de la liaison métallique.
- Subdivision du tableau de Mendeleiev.
- Réseaux cristallins.
 - Compacité d'un réseau cristallin, Notion de facteur de vide

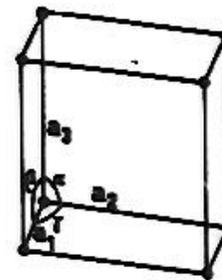
Réseaux cristallins.



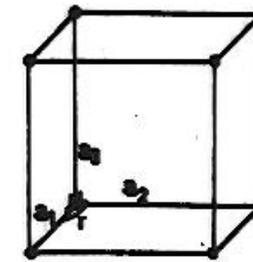
- Différents types suivant les paramètres de maille α , β , γ , a , b et c .

Les 7 réseaux de base

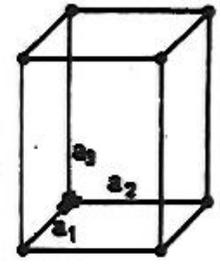
- Triclinique (6 paramètres)
- Monoclinique (4)
- Orthorhombique (3)
- Quadratique (2)
- Cubique (1)
- Hexagonal (1)
- Rhomboédrique (2)



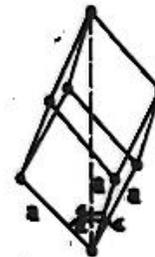
1
Triclinique



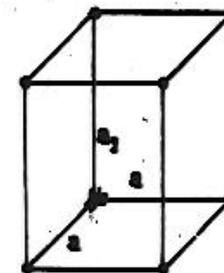
2
Monoclinique.



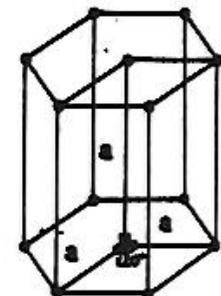
3
Orthorhombique.



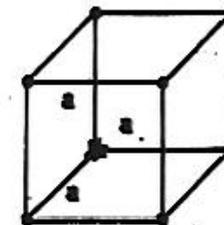
4
Rhomboédrique.



5
Quadratique.



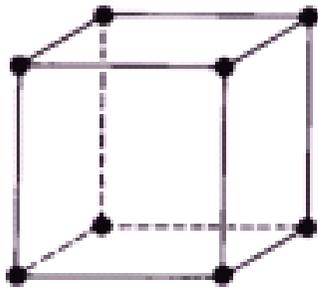
6
Hexagonal.



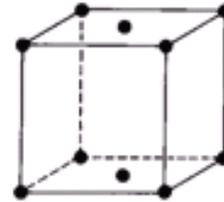
7
Cubique.

Les variantes

Réseau de base

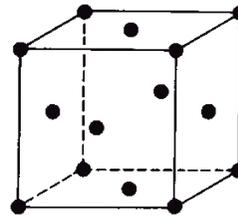


Variante

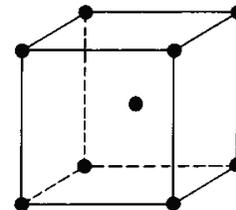


bases centrées (BC)

+



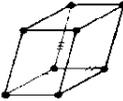
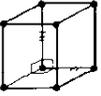
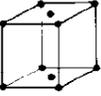
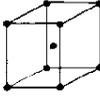
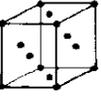
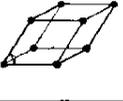
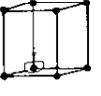
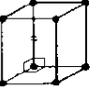
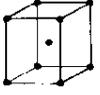
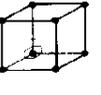
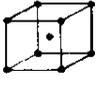
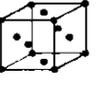
faces centrées (FC)



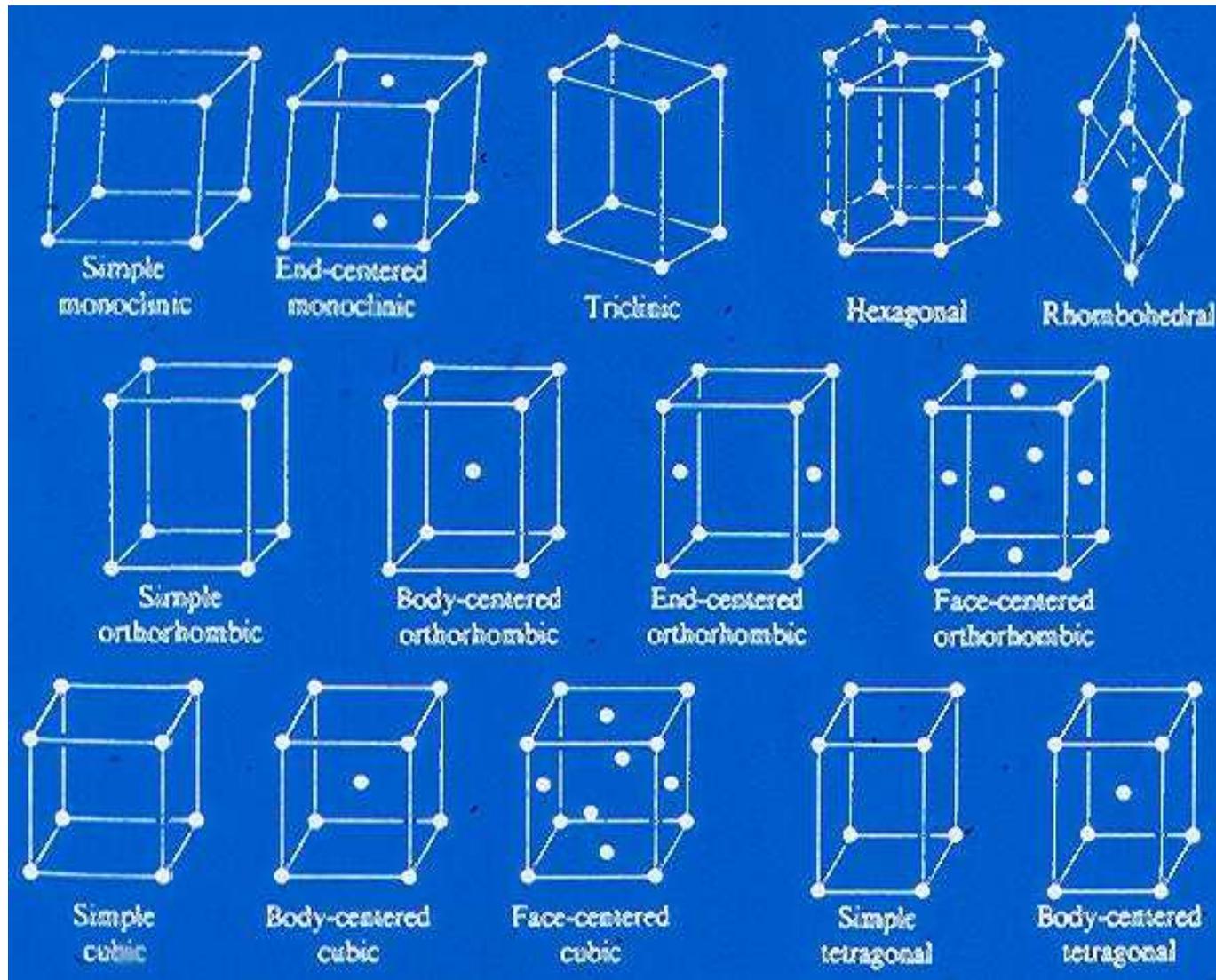
centrée (C)

4 variantes/réseau au total 14 réseaux de Bravais

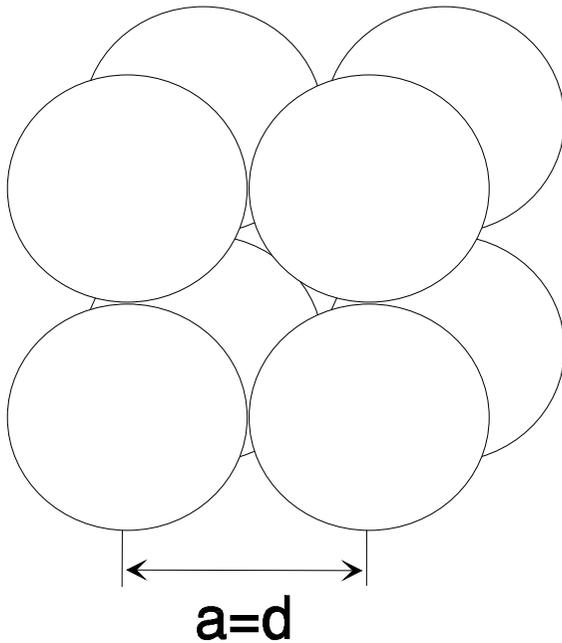
Classification de Bravais

Système cristallin	Relations entre les axes	Relations entre les angles	Réseaux de Bravais			
			simple	à bases centrées	centré	à faces centrées
triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Classification de Bravais



Réseau cubique

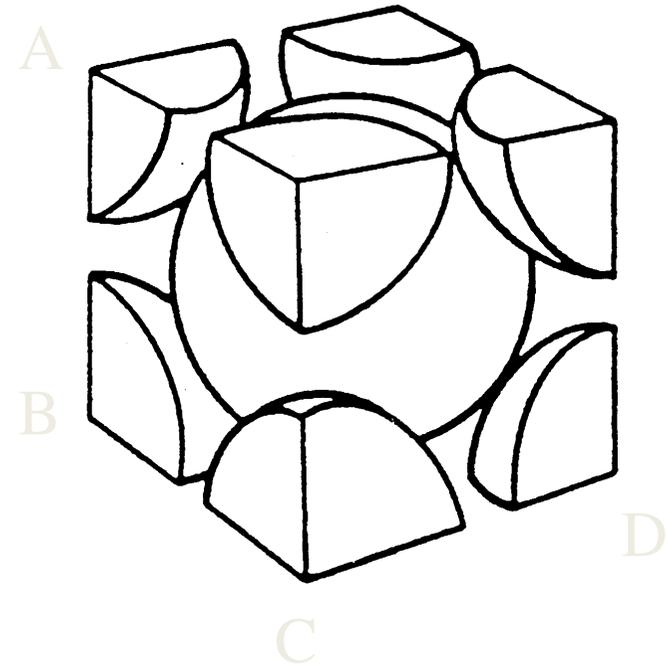
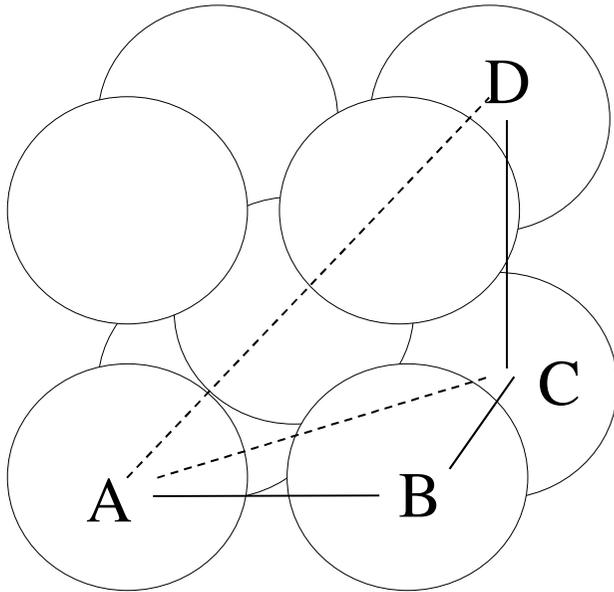


- Atomes par maille : $8/8=1$
- Paramètre de maille : $a=d$

$$\varepsilon = 1 - \frac{(\text{volume})_{\text{atomes}}}{(\text{volume})_{\text{maille}}}$$

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\left(\frac{8}{8}\right) \frac{\pi d^3}{6}}{d^3} \right) = 1 - \left(\frac{\pi}{6} \right) = 0,48$$

Réseau cubique centré



- Atomes par maille : $8/8+1=2$

- Paramètre de maille a

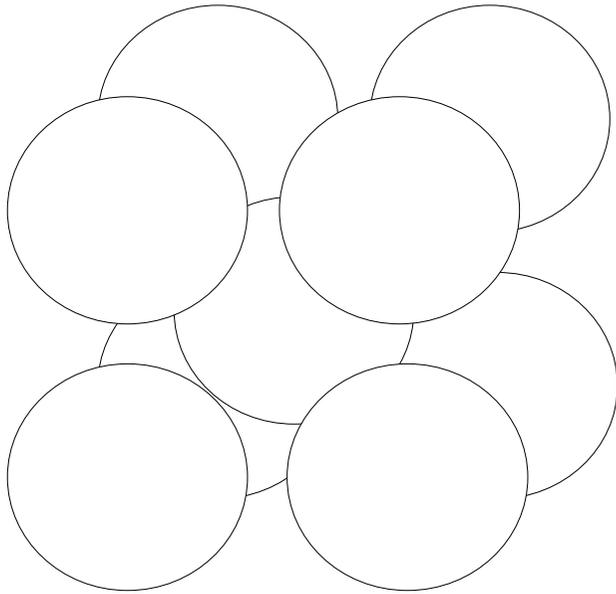
$$\checkmark AB=a \quad AC=a\sqrt{2} \quad AD=a/\sqrt{3}$$

$$\checkmark AD=2d$$



$$a = \frac{2d}{\sqrt{3}} = 1,15d$$

Réseau cubique centré

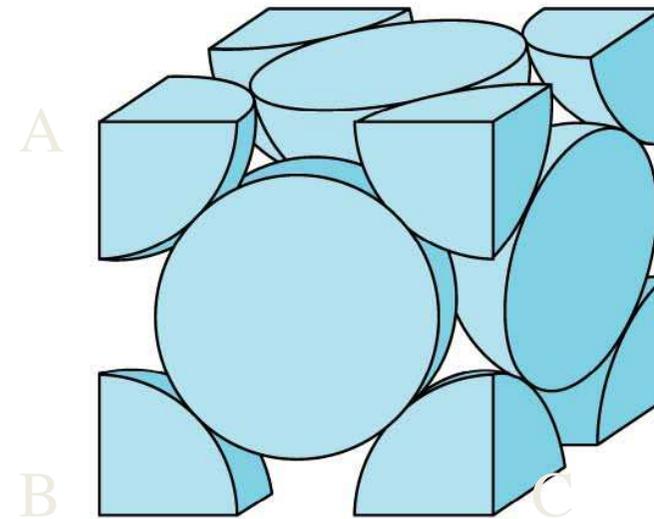
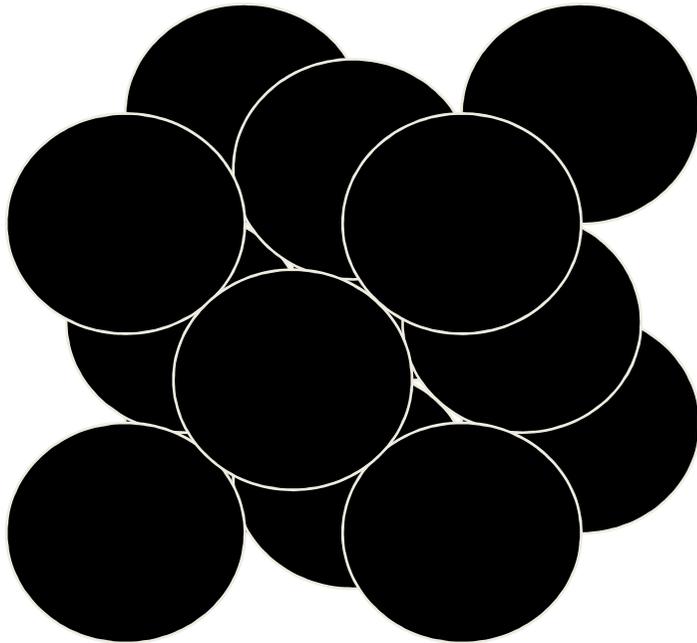


- Paramètre de maille : $2d/\sqrt{3}$ ou 1,15 d

$$\varepsilon = 1 - \frac{(\text{volume})_{\text{atomes}}}{(\text{volume})_{\text{maille}}}$$

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\left(\frac{8}{8} + 1\right) \frac{\pi d^3}{6}}{\frac{8d^3}{3\sqrt{3}}} \right) = 1 - \left(\frac{\pi\sqrt{3}}{8} \right) = 0,32$$

Réseau cubique à faces centrées



• Atomes par maille : $8/8 + 6/2 = 4$

• Paramètre de maille a

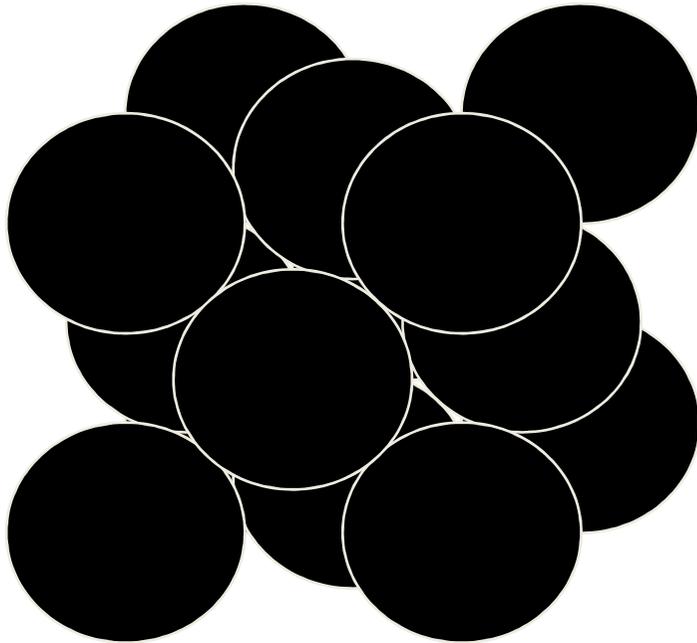
✓ $AB = a$ $AC = a\sqrt{2}$

✓ $AC = 2d$



$$a = d\sqrt{2} = 1,41d$$

Réseau cubique à faces centrées



- Paramètre de maille : $\sqrt{2} d$ ou $1,41d$

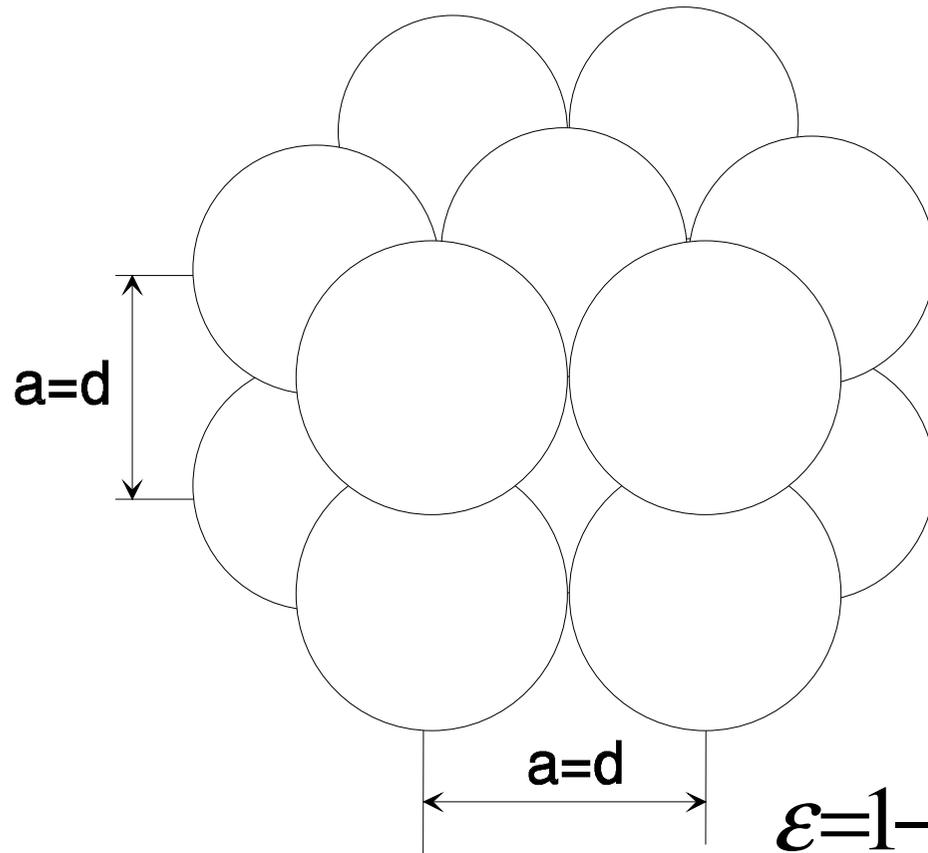
$$\varepsilon = 1 - \frac{(\text{volume})_{\text{atomes}}}{(\text{volume})_{\text{maille}}}$$

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\left(\frac{8}{8} + \frac{6}{2} \right) \frac{\pi d^3}{6}}{2\sqrt{2}d^3} \right) = 1 - \left(\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \right) = 0,26$$

Propriétés des réseaux cubiques

Réseau	Atomes/maille	Paramètres de maille	Facteur de vide
C	1	d	0,48
CC	2	1,15 d	0,32
CFC	4	1,41 d	0,26

Réseau hexagonal

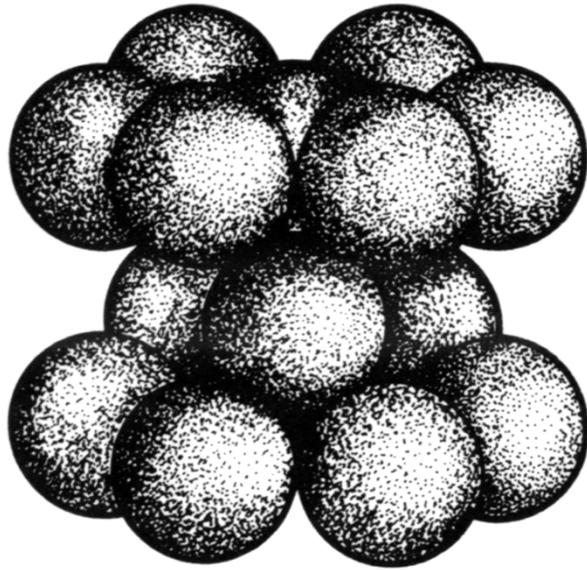


- Atomes par maille : $12/6+2/2=3$
- Paramètre de maille : $a= d$

$$\varepsilon = 1 - \frac{(\text{volume})_{\text{atomes}}}{(\text{volume})_{\text{maille}}}$$

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\left(\frac{12}{6} + \frac{2}{2} \right) \frac{\pi d^3}{6}}{6 \frac{d}{2} \frac{d\sqrt{3}}{2} d} \right) = 1 - \left(\frac{\pi}{3\sqrt{3}} \right) = 0,4$$

Réseau hexagonal compact

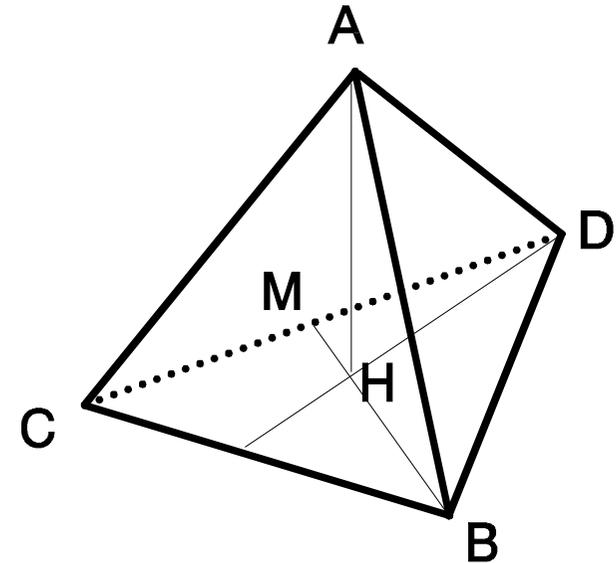


• Atomes par maille : $12/6 + 2/2 + 3 = 6$

• Paramètre de maille

$$a = d$$

$$c = 2 * \text{hauteur tétraèdre} = 2AH$$



• $AH^2 = AB^2 - BH^2 = d^2 - BH^2$

• $BH = 2/3 BM$

• $BM = d * \sin(60^\circ) = d\sqrt{3}/2$

$$c = 2\sqrt{d^2 - \left(\frac{2}{3} \frac{\sqrt{3}}{2} d\right)^2} = 2d\sqrt{\frac{2}{3}} = 1,63d$$

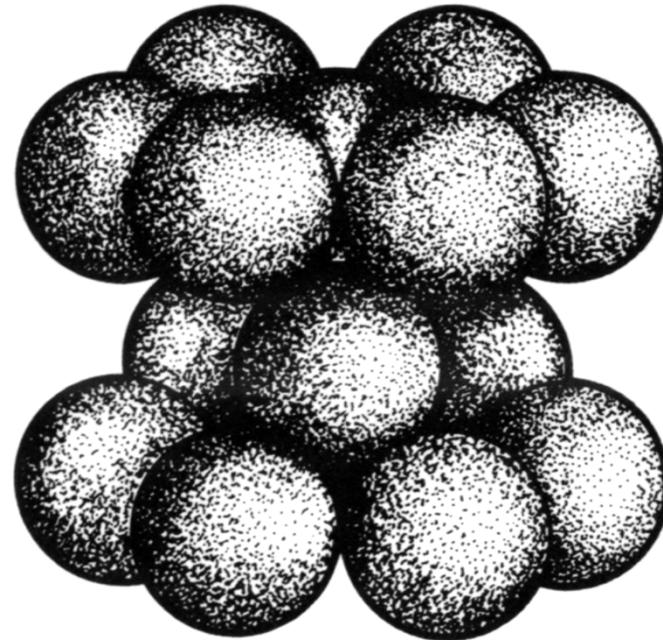
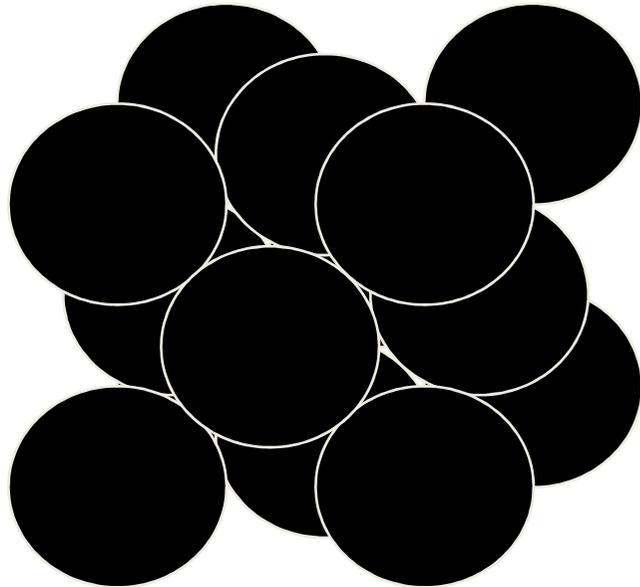
Réseau hexagonal compact

$$\varepsilon = 1 - \frac{\left(\frac{12}{6} + \frac{2}{2} + 3\right) \frac{\pi d^3}{6}}{6 \frac{d}{2} \frac{d\sqrt{3}}{2} 2d \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}} = 1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,26$$

Les réseaux métalliques

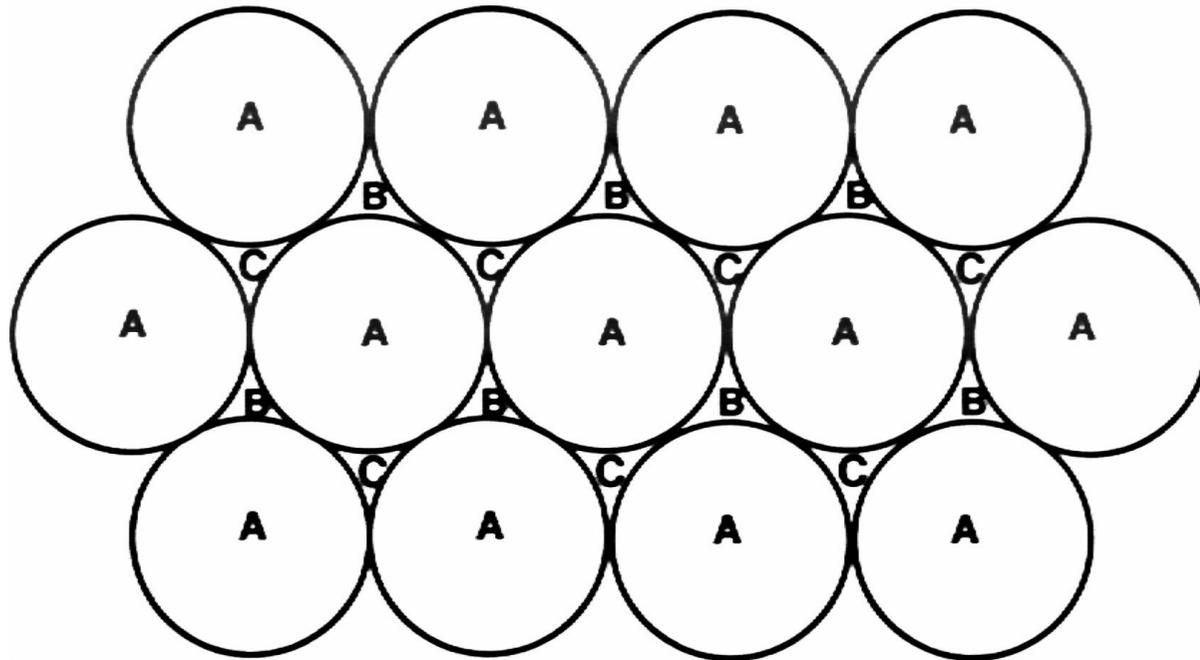
Réseau	Atomes/maille	Paramètres de maille	Facteur de vide
C	1	d	0,48
CC	2	1,15 d	0,32
CFC	4	1,41 d	0,26
H	3	a = c = d	0,4
HC	6	a = d c=1,63d	0,26

Comparaison des réseaux cfc et hc



- Facteur de vide $\varepsilon=0,26$

Cubique à faces centrées Hexagonal compact

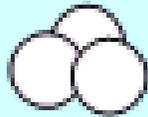
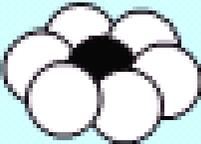
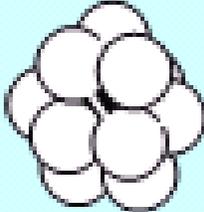
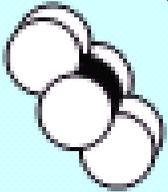
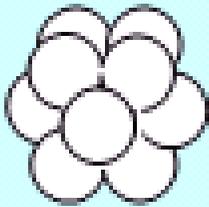


HC : ABABAB
ou ACACAC

CFC : ABCABC

Cubique à faces centrées

Hexagonal compact

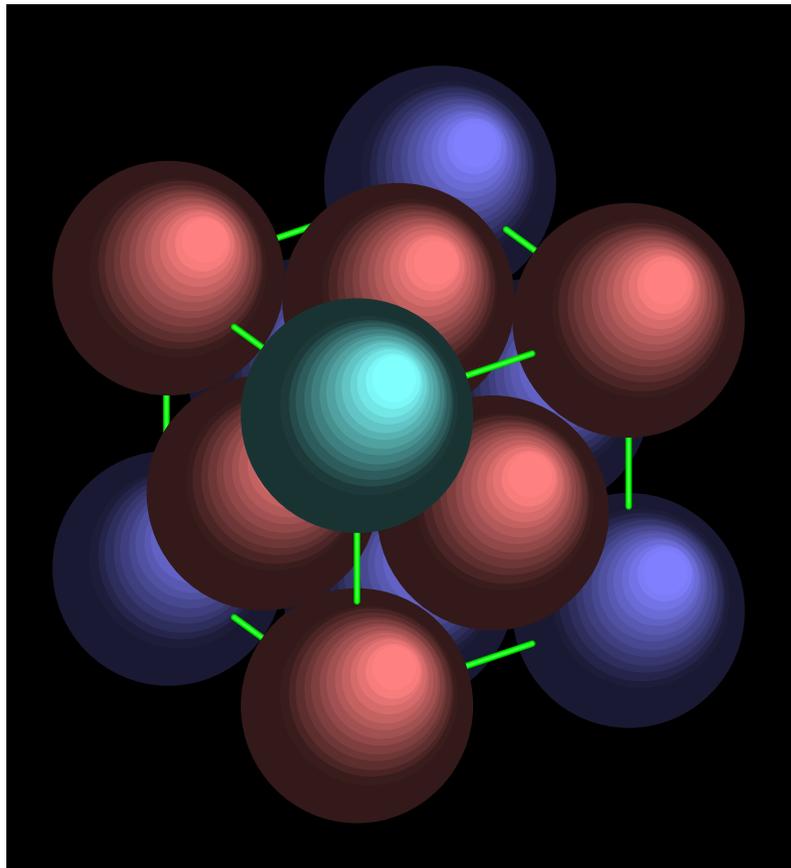
Hexagonal compact		Cubique faces centrées	
3		E	
6		A	
3		E	
			
			
			
			
			
			Cuboctaèdre

HC : ABABAB
ou ACACAC

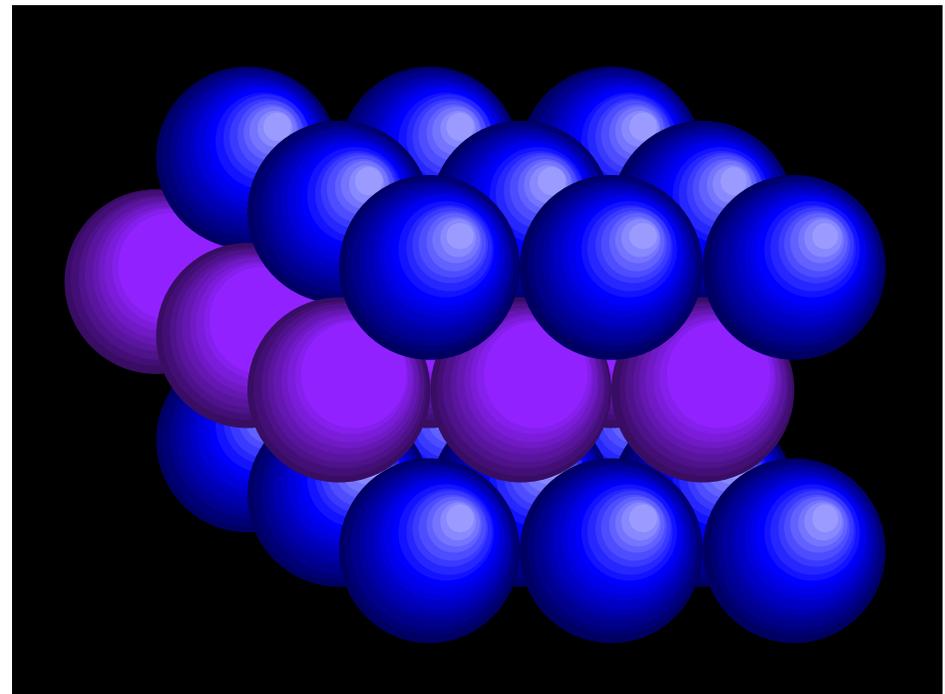
CFC : ABCABC

Cubique à faces centrées Hexagonal compact

CFC : ABCABC



HC : ABABAB



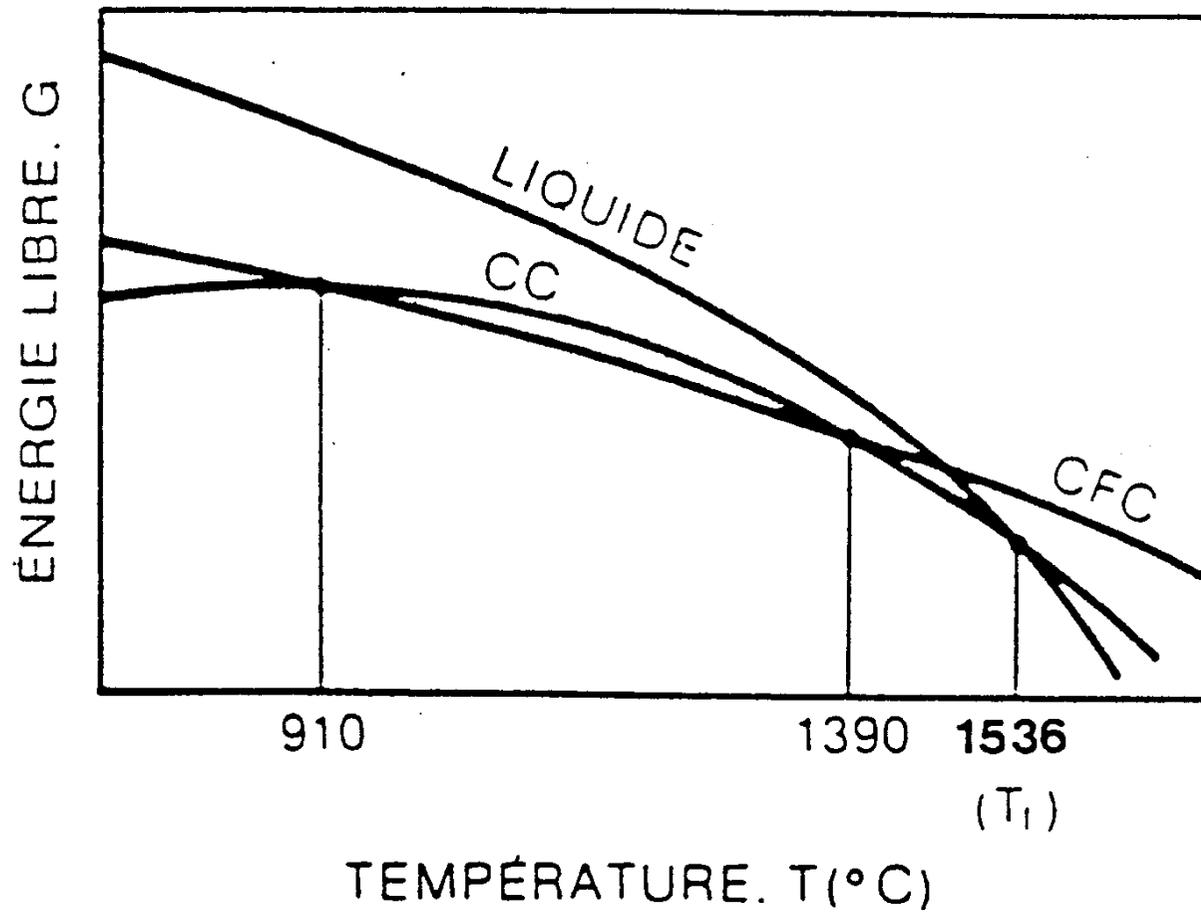
Détermination du réseau

• Minimisation de l'énergie libre

1 H 1.008 ○																	2 He 4.003 □				
3 Li 6.94 □	4 Be 9.02 ○															5 B 10.82 ○	6 C 12.01 ○	7 N 14.008 □	8 O 16.000 ◇	9 F 19.00 □	10 Ne 20.183 □
11 Na 22.997 □	12 Mg 24.32 ○	13 Al 26.97 □															14 Si 28.06 □	15 P 30.98 □	16 S 32.06 ◇	17 Cl 35.457 □	18 Ar 39.944 □
19 K 39.096 □	20 Ca 40.08 □	21 Sc 45.10 ○	22 Ti 47.90 ○	23 V 50.95 □	24 Cr 52.01 □ ^α	25 Mn 54.93 □ [*]	26 Fe 55.85 □ ^α	27 Co 58.94 ○ ^β	28 Ni 58.69 □ ^β	29 Cu 63.57 □	30 Zn 65.38 ○	31 Ga 69.72 ○	32 Ge 72.60 □	33 As 74.91 ◇	34 Se 78.96 ○	35 Br 79.916 □	36 Kr 83.7 □				
37 Rb 85.48 □	38 Sr 87.63 □	39 Y 88.92 ○	40 Zr 91.22 ○	41 Nb 92.91 □	42 Mo 95.95 □	43 Tc 98, 91 ○	44 Ru 101.7 ○	45 Rh 102.91 □	46 Pd 106.7 □	47 Ag 107.88 □	48 Cd 112.41 ○	49 In 114.76 □	50 Sn 118.70 □	51 Sb 121.76 ◇	52 Te 127.51 ○	53 I 126.92 ○	54 Xe 131.3 □				
55 Cs 132.91 □	56 Ba 137.36 □	57-71 Terres rares	72 Hf 178.6 ○	73 Ta 180.88 □	74 W 183.92 □	75 Re 186.31 ○	76 Os 190.2 ○	77 Ir 193.1 □	78 Pt 195.23 □	79 Au 197.2 □	80 Hg 200.61 ◇	81 Tl 204.39 ○	82 Pb 207.21 □	83 Bi 209.0 ◇	84 Po /	85? 212(?)	86 Rn 222.0 □				
87? 223(?)	88 Ra 226.05 □	89-103 Acti- nides	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns															

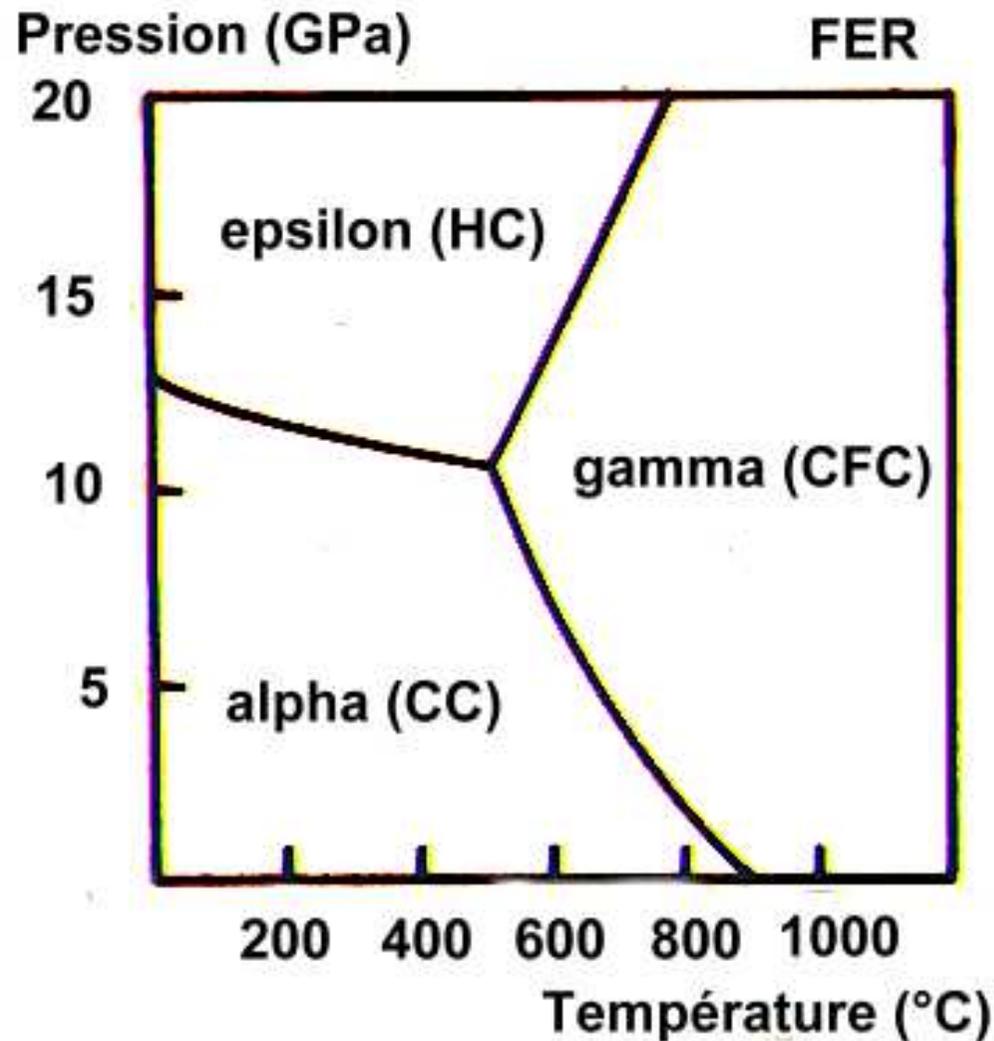
- CFC
- CC
- HC
- ◇ Rhomb
- QC
- CFC partic
- * Cub part
- Orth BC
- ◇ Orth FC
- / Monoclinique

Détermination du réseau



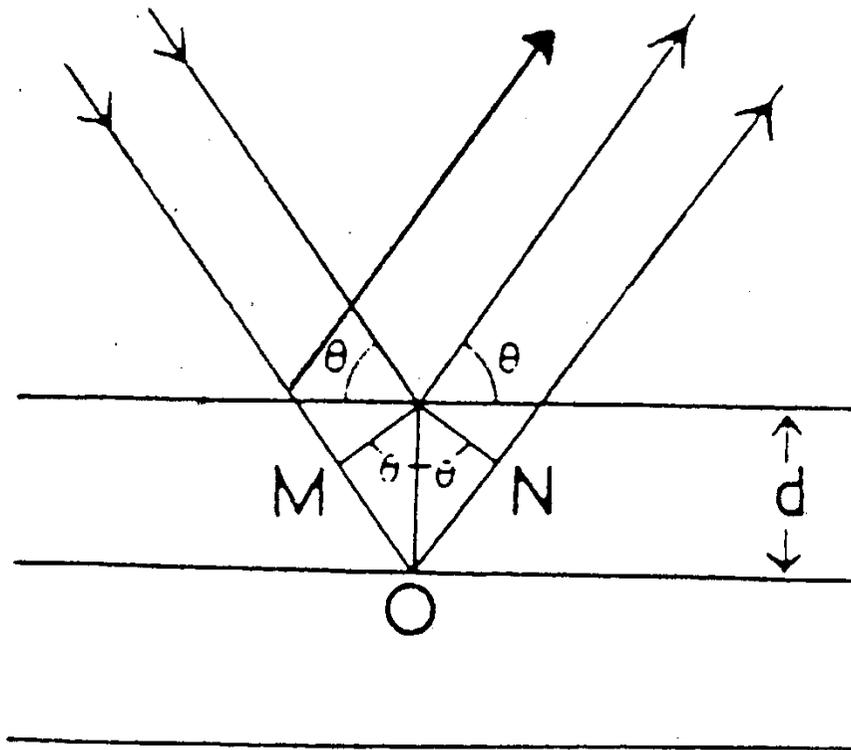
Le réseau dépend aussi de T

Détermination du réseau



- Le réseau dépend enfin de P
- A haute pression on évolue vers des réseaux plus compact.

Quantification: distance interatomique



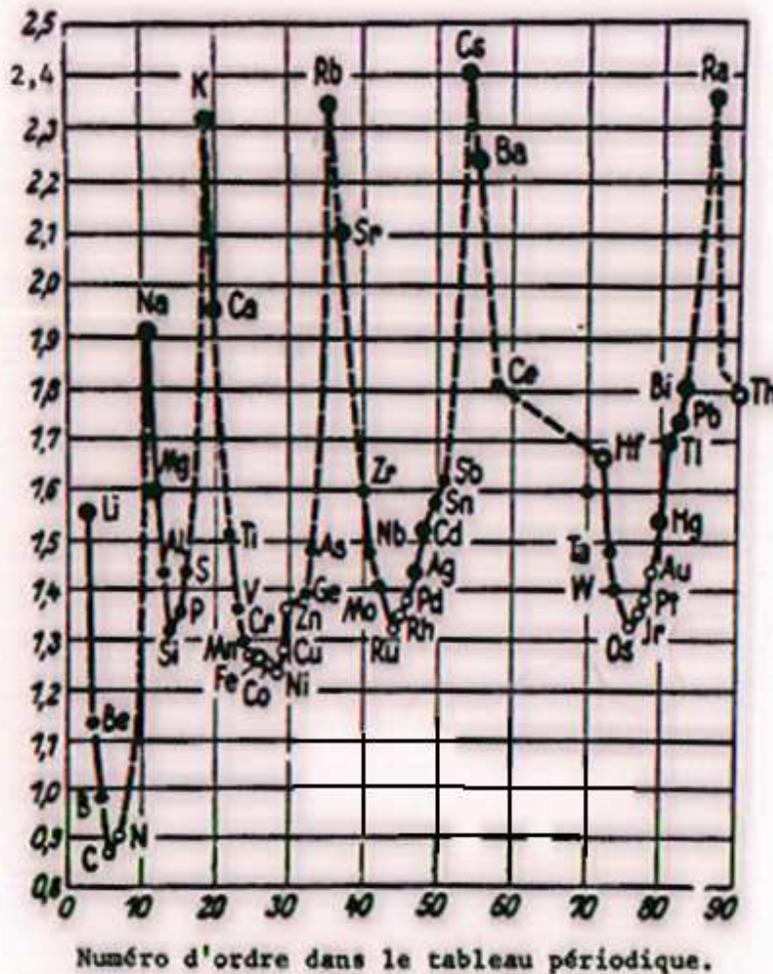
En utilisant

- La diffraction des rayons X
- La loi de Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$.

On peut mesurer la distance entre les plans atomiques et dès lors les diamètres atomiques

Quantification: taille des atomes

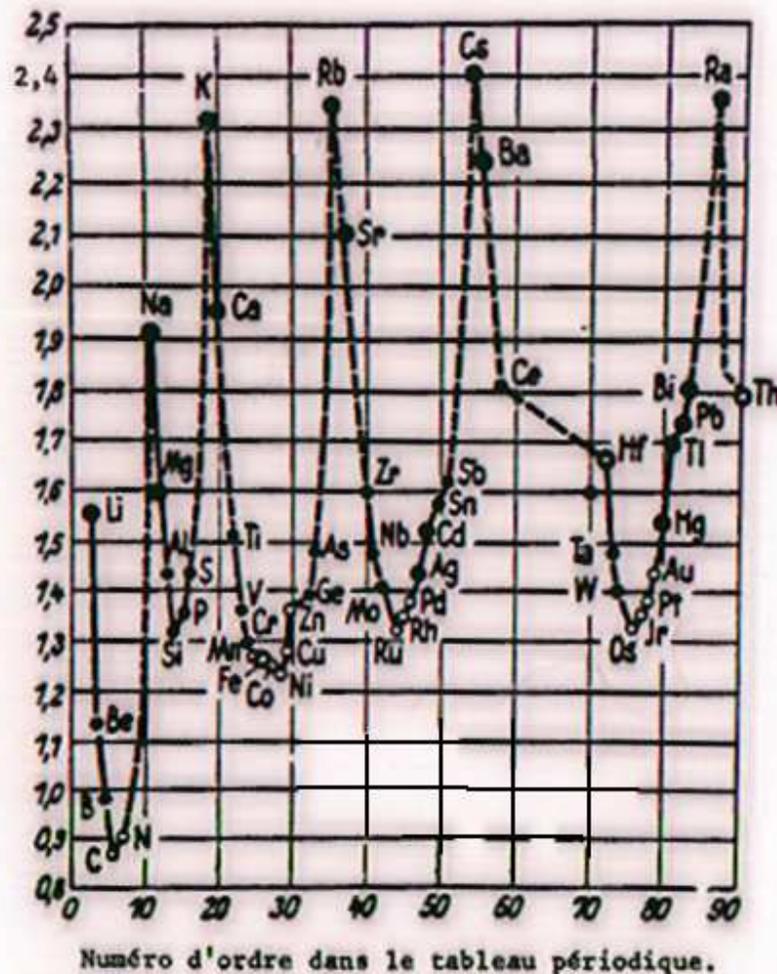
Rayon des atomes (10^{-10} m)



- Ordre de grandeur 10^{-10} m
 10^{-10} m = 1 Angstroem
- Effets de périodicité
 - Sur une même ligne, le diamètre atomique diminue lorsque le nombre d'électrons augmente : l'attraction du noyau augmente
 - Pour une même colonne, le diamètre atomique augmente lorsque le nombre d'électrons augmente.

Quantification: taille des atomes

Rayon des atomes (10^{-10} m)



- Il y a 4 petits atomes H, B, C et N : $d \cong 2 \text{ \AA}$
- Il y a de gros atomes $d \cong 4 \text{ \AA}$
 - ❖ Alcalins (Na, K)
 - ❖ Alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba)
- Le fer a un diamètre moyen $d \cong 2,6 \text{ \AA}$